

# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 41 • HEFT 6 • 1942

## Reversible Bewegungen von Flüssigkeiten und Gasen

Von J. Meixner

### 1. Allgemeines

Die Bewegungsgleichungen für den Ablauf von irreversiblen Prozessen müssen der Bedingung genügen, daß die Entropie in einem abgeschlossenen System nie abnehmen kann. Für Systeme, bei denen in jedem hinreichend kleinen Volumenelement die Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht klein sind [vgl. Meixner<sup>1)</sup>], läßt sich aus den Bewegungsgleichungen für die im Kubikzentimeter und in der Sekunde erzeugte Entropie  $\vartheta$  ein Ausdruck der Form

$$(1) \quad T\vartheta = X_1 L_1 + X_2 L_2 + \dots + X_n L_n$$

gewinnen [Onsager<sup>2)</sup>, Eckart<sup>3)</sup>, Meixner<sup>1)</sup>,<sup>4)</sup>].  $T$  ist die absolute Temperatur;  $T\vartheta$  kann man auch als Energiedissipation bezeichnen. Die  $X_i$  sind irreversible Ströme bzw. deren Komponenten (Beispiele: Wärmestrom, Diffusionsstrom, elektrischer Strom, durch innere Reibung verursachter Impulsstrom), während die  $L_i$  Kräfte im allgemeinen Sinne sind, die diese Ströme veranlassen (Beispiele: Temperaturgefälle, Konzentrationsgefälle, elektrische Feldstärke, Geschwindigkeitsgradienten). Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik findet nun seinen Ausdruck darin, daß die Entropieerzeugung  $\vartheta$  nie negativ sein kann; die Ungleichung  $\vartheta \geq 0$  stellt eine differentielle Fassung des zweiten Hauptsatzes dar. Die Änderung der Entropie  $S$  im Kubikzentimeter und in der Sekunde wird nicht durch  $\vartheta$  dargestellt; die erzeugte Entropie kann abströmen oder es kann von der Umgebung her Entropie zuströmen. Es gilt dann unter Einführung des Entropiestromes  $\vec{S}$  (ohne konvektiven Anteil) die verallgemeinerte Kontinuitätsgleichung

$$(2) \quad \varrho \frac{dS}{dt} + \operatorname{div} \vec{S} = \vartheta.$$

$\varrho$  ist die Dichte,  $d/dt$  bedeutet die totale Differentiation.

Eckart<sup>3)</sup> hat sich insbesondere mit der Frage beschäftigt, wie ein System zu charakterisieren ist, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Er gibt dafür zwei Kriterien an, die wir in folgender Form aussprechen (vgl. Zusatz bei der Korrektur, S. 424):

A. Sämtliche Ströme  $X_i$  verschwinden zusammen mit der zeitlichen Änderung der Geschwindigkeit bei festem Ort  $\left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = 0\right)$ .

B. Sämtliche Kräfte  $L_i$  verschwinden zusammen mit dem Gradienten des sogenannten hydrostatischen Drucks ( $\text{grad } p = 0$ ).

Jedes dieser beiden Kriterien hat nach (1) zur Folge, daß die Entropieerzeugung in jedem einzelnen Volumenelement verschwindet. Es ist interessant zu sehen, wie weit umgekehrt aus dem identischen Verschwinden der Entropieerzeugung das Erfülltsein der Kriterien A und B gefolgert werden kann. Die Beantwortung dieser Frage gibt zugleich eine Antwort darauf, ob es reversible Prozesse (das heißt ja gerade  $\vartheta = 0$ ) gibt, die mit endlicher Geschwindigkeit ablaufen. Im folgenden sollen diese Fragen am Beispiel von Flüssigkeiten und Gasen untersucht werden; äußere Kräfte sind der Einfachheit halber nicht angenommen.

Es gibt eine Reihe von trivialen Lösungen der Bewegungsgleichungen einer Flüssigkeit oder eines Gases, für welche die Entropieerzeugung identisch verschwindet. Als erste sei das mechanisch-thermodynamische Gleichgewicht mit örtlich und zeitlich konstanter Temperatur und Dichte erwähnt. Befindet sich ein solches System in gleichförmiger Bewegung  $\left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = 0\right)$ , so sind die Bewegungsgleichungen ebenfalls erfüllt. Eine weitere Lösung stellt ein System mit konstanter Temperatur dar, das in sich ruht, das aber als Ganzes mit konstanter Beschleunigung bewegt ist; die Dichteverteilung ist im Fall idealer Gase dieselbe wie beim isothermen atmosphärischen Gleichgewicht, wenn man statt der Molekulargewichte der Komponenten der Luft die der Komponenten des betreffenden Gases und statt der Erdbeschleunigung die Beschleunigung (mit Minuszeichen) unseres Systems einsetzt. Bei einer weiteren Lösung rotiert das System wie ein starrer Körper um eine feste Achse mit konstanter Winkelgeschwindigkeit. Alle diese Lösungen sind in der allgemeineren Geschwindigkeitsverteilung

$$(3) \quad \vec{v} = \vec{a}_0 + \vec{a}_1 t + [\vec{b}_0, \vec{r}]$$

enthalten.  $\vec{r}$  = Ortsvektor,  $t$  = Zeit;  $\vec{a}_0$ ,  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{b}_0$  sind willkürliche konstante Vektoren.

Bei diesen Bewegungen sind die Eckartschen Kriterien, außer wenn  $\vec{a}_1 = \vec{b}_0 = 0$ , nicht vollständig erfüllt. Es verschwinden zwar die  $X_i$  und die  $L_i$ , aber nicht  $\partial \vec{v} / \partial t$  bzw.  $\text{grad } p$ . Trotzdem wird man diese Lösungen wenn auch nicht als mechanische, so doch als

thermodynamische Gleichgewichte bezeichnen dürfen, da für einen mitbewegten Beobachter keine inneren Veränderungen am System vor sich gehen. Wir wollen diese Bewegungen als verkappte thermodynamische Gleichgewichte bezeichnen.

Es erhebt sich nun die Frage, ob aus dem Verschwinden der  $X_i$  bzw. der  $L_i$  allein ohne die zusätzliche Bedingung  $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = 0$  bzw.  $\text{grad } p = 0$  auf das Vorliegen eines gewöhnlichen oder eines verkappten thermodynamischen Gleichgewichts geschlossen werden kann. Wir behandeln die etwas allgemeinere Frage, ob es Lösungen der Bewegungsgleichungen mit identisch verschwindender Entropieerzeugung gibt, die kein gewöhnliches oder verkapptes thermodynamisches Gleichgewicht darstellen, bei denen also innere Veränderungen des Systems in endlicher Zeit auftreten. Tatsächlich gibt es solche Lösungen; es sind im wesentlichen radiale adiabatische Expansio- nen bzw. Kontraktionen, zu denen Translationen und im besonderen auch Rotationen hinzutreten, mit bestimmter Dichte-, Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilung. Für sie gilt, daß alle  $X_i$ , aber nicht alle  $L_i$  verschwinden. Es gibt also wirkliche reversible Prozesse, die mit endlicher Geschwindigkeit ablaufen und bei denen innere Veränderungen des Systems erfolgen.

Die Existenz solcher reversibler Veränderungen hat folgenden Grund. In den phänomenologischen Ansätzen zur inneren Reibung treten an sich zwei unabhängige Koeffizienten auf, der Koeffizient der laminaren Reibung und der der Volumenviskosität. Letzterer wird gewöhnlich gleich Null gesetzt, ohne daß dafür eine ausreichende Begründung gegeben wird. Es ergeben sich nur insofern Vereinfachungen, als dadurch der hydrostatische Druck gleich dem mittleren Druck wird ( $3p = p_{11} + p_{22} + p_{33}$ ); außerdem ist man durch diesen Ansatz bisher nicht in Gegensatz zur Erfahrung gekommen. Falls die Volumenviskosität nicht exakt Null ist, verschwindet die Entropieerzeugung nur bei den in (3) angegebenen gewöhnlichen und verkappten thermodynamischen Gleichgewichten. Dann gilt: Aus  $\dot{\sigma} = 0$  folgen die Kriterien A und B, abgesehen von den Bedingungen  $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = 0$  und  $\text{grad } p = 0$ .

Der mathematische Beweis hierfür läßt sich kurz so skizzieren. Bei geringen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht gelten immer phänomenologische Ansätze der Form (wobei wir annehmen, daß die  $X_i$  bzw. die  $L_i$  alle voneinander unabhängig sind)

$$(4) \quad X_i = \sum_{k=1}^n \alpha_{ik} L_k; \quad i = 1, 2, \dots, n$$

zwischen Strömen  $X_i$  und Kräften  $L_k$ , wobei [Onsager<sup>3)</sup>]

$$(5) \quad \alpha_{ik} = \alpha_{ki}.$$

Darin sind beispielsweise die Gesetze der Wärmeleitung, der Diffusion, der Thermodiffusion, der inneren Reibung und das Ohmsche Gesetz enthalten. Damit wird dann

$$(6) \quad T \vartheta = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \alpha_{ik} L_i L_k \geq 0.$$

Diese quadratische Form in den  $L_i$  ist zum mindesten nicht negativ definit. Ist sie insbesondere, was in der Regel zutrifft, positiv definit, so folgt aus  $\vartheta = 0$  zunächst  $L_i = 0$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) und daher nach (4) auch  $X_i = 0$ . Der einzige Fall eines nicht positiv definiten  $\vartheta$  scheint der der inneren Reibung unter der Voraussetzung verschwindender Volumenviskosität zu sein. Ist die Volumenviskosität nicht streng Null, so fällt auch diese Ausnahme weg.

## 2. Die Bewegungsgleichungen für eine Mischung zweier idealer Gase

$\rho_1$  und  $\rho_2$  seien die Dichten der beiden Komponenten der Gas-mischung in  $\text{g cm}^{-3}$ ,  $\rho = \rho_1 + \rho_2$ ; die Geschwindigkeit  $\vec{v}$  ist durch  $\rho \vec{v} = \rho_1 \vec{v}_1 + \rho_2 \vec{v}_2$  definiert, wo  $\vec{v}_1$  und  $\vec{v}_2$  die mittleren Geschwindigkeiten der Moleküle der beiden Komponenten sind.  $\vec{D}_1$  und  $\vec{D}_2$  seien die Diffusionsströme in  $\text{g cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ ; für sie gilt  $\vec{D}_1 + \vec{D}_2 = 0$ . Sie geben an, welche Mengen der beiden Komponenten in 1 Sek. durch eine Fläche von  $1 \text{ cm}^2$  diffundieren, die sich mit der Geschwindigkeit  $\vec{v}$  bewegt und auf der Richtung von  $\vec{v}$  senkrecht steht. Äußere Kräfte sollen nicht vorhanden sein. Die Komponenten des Druck-tensors (Gasdruck  $p$  + Reibungsdruck) seien  $p_{ik} = p_{ki}$ ;  $i, k = 1, 2, 3$ .  $U$  sei die innere Energie pro Gramm,  $\vec{W}$  der Wärmestrom. Die Gasmischung soll sich in jeder Zusammensetzung wie ein ideales Gas verhalten.

Die Komponenten jedes Vektors  $\vec{A}$  werden mit  $A_1, A_2, A_3$ , die Komponenten des Ortsvektors  $\vec{r}$  dagegen mit  $x_1, x_2, x_3$  bezeichnet. Die Erhaltungssätze für Teilchenzahl, Impuls und Energie liefern die Gleichungen<sup>1)</sup>

$$(7) \quad \frac{d\rho_a}{dt} + \rho_a \operatorname{div} \vec{v} + \operatorname{div} \vec{D}_a = 0, \quad a = 1, 2;$$



$$(8) \quad \rho \frac{dv_i}{dt} = - \sum_{k=1}^3 \frac{\partial p_{ik}}{\partial x_k}, \quad i = 1, 2, 3;$$

$$(9) \quad \frac{dU}{dt} = - \frac{1}{\varphi} \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 p_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} - \frac{1}{\varphi} \operatorname{div} \vec{W}.$$

Der totale Differentialquotient ist definiert durch

$$(10) \quad \frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + (\vec{v}, \operatorname{grad}).$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich pro Kubikzentimeter und Sekunde die Energiedissipation [Meixner<sup>1)</sup>] [vgl. (1)]

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} T\vartheta &= (\vec{D}_1, \vec{L}_{D_1}) + (\vec{D}_2, \vec{L}_{D_2}) + (\vec{W}, \vec{L}_W) \\ &+ \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 (p_{ik} - p \delta_{ik}) L_{ik} \geq 0. \end{aligned} \right.$$

$\delta_{ik}$  ist der Einheitstensor. Die Kräfte sind gegeben durch

$$(12) \quad \vec{L}_{D_\alpha} = -T \operatorname{grad} \left( \frac{u_\alpha}{T} - s_\alpha + \frac{R}{M_\alpha} \right); \quad \alpha = 1, 2;$$

$$(13) \quad \vec{L}_W = -\frac{1}{T} \operatorname{grad} T;$$

$$(14) \quad L_{ik} = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right); \quad i, k = 1, 2, 3.$$

$R$  ist die Gaskonstante;  $u_\alpha$  und  $s_\alpha$  sind die innere Energie und Entropie pro Gramm der Komponente  $\alpha$  bei der Temperatur  $T$  und beim Partialdruck, den diese Komponente in der Gasmischung hat.  $M_\alpha$  = Molekulargewicht der Komponente  $\alpha$ .

Zwischen Kräften und Strömen gelten in einem weiten Bereich die phänomenologischen Ansätze [Meixner<sup>1)</sup>]

$$(15) \quad \vec{D}_1 = -\vec{D}_2 = \alpha_{11} (\vec{L}_{D_1} - \vec{L}_{D_2}) + \alpha_{13} \vec{L}_W,$$

$$(16) \quad \vec{W} = \alpha_{13} (\vec{L}_{D_1} - \vec{L}_{D_2}) + \alpha_{33} \vec{L}_W,$$

$$(17) \quad p_{ik} - p \delta_{ik} = 2\eta L_{ik} - \frac{2}{3} \eta \delta_{ik} (L_{11} + L_{22} + L_{33}); \quad i, k = 1, 2, 3.$$

$\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{13}$  und  $\alpha_{33}$  sind Koeffizienten, die von der Temperatur, der Dichte und dem Mischungsverhältnis abhängen können.  $\eta$  ist der Koeffizient der laminaren Reihung. Damit die durch Einsetzen von (15), (16), (17) in (11) entstehende quadratische Form und damit die Entropieerzeugung identisch verschwindet, ist notwendig und hinreichend [wenn nicht gerade die Beziehung  $\alpha_{13}^2 = \alpha_{11} \alpha_{33}$

besteht, die verschwindende Wärmeleitfähigkeit im stationären Gleichgewicht bedeuten würde, vgl. Meixner<sup>1)</sup>], daß

$$(18) \quad L_{11} = L_{22} = L_{33}; \quad L_{12} = L_{23} = L_{31} = 0; \quad \vec{L}_{D_1} = \vec{L}_{D_2}; \quad \vec{L}_W = 0.$$

Daß  $\vec{L}_{D_1}$  und  $\vec{L}_{D_2}$  nur einander gleich sind und nicht beide verschwinden, wie man nach dem ersten Abschnitt erwarten möchte, rührt daher, daß  $\vec{D}_1$  und  $\vec{D}_2$  nicht unabhängige Ströme sind. Es ist ja  $\vec{D}_1 + \vec{D}_2 = 0$ . Daß dagegen die  $L_{ii}$  nicht zu verschwinden brauchen, kommt daher, daß die Volumenviskosität gleich Null gesetzt ist. Wäre sie nicht Null (man müßte dann nur in (17) statt  $\frac{2}{3}\eta$  einen anderen Faktor  $< \frac{2}{3}\eta$  einführen), so ergäbe sich  $L_{ii} = 0$  ( $i = 1, 2, 3$ ).

Aus  $\vec{L}_W = 0$  folgt nach (13)

$$(19) \quad \text{grad } T = 0,$$

d. h. die Temperatur hängt nur von der Zeit, nicht vom Ort ab.

Aus  $\vec{L}_{D_1} = \vec{L}_{D_2}$  und  $\vec{L}_W = 0$  folgt weiter  $\vec{D}_1 = \vec{D}_2 = 0$  und  $\vec{W} = 0$  und daher [vgl. Meixner<sup>1)</sup>, Gl. (35)]

$$(20) \quad \text{grad} \left( \frac{1}{M_1} \ln \rho_1 - \frac{1}{M_2} \ln \rho_2 \right) = 0.$$

$M_1$  und  $M_2$  sind die Molekulargewichte der beiden Komponenten. Schließlich folgt aus  $L_{11} = L_{22} = L_{33}$ ,  $L_{12} = L_{23} = L_{31} = 0$ , daß  $p_{ik} = p \delta_{ik}$  und durch Integration der partiellen Differentialgleichungen, die durch Einsetzen von (14) entstehen

$$(21) \quad \vec{v} = \vec{a} + [\vec{b}, \vec{r}] + c\vec{r} + 2\vec{r} \cdot \vec{d} - \vec{d} \cdot r^2.$$

$\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $c$ ,  $\vec{d}$  hängen nur von der Zeit  $t$  ab.

Unter Berücksichtigung von (19), (20), (21) verschwinden in den Bewegungsgleichungen gerade die Glieder, die die phänomenologischen Koeffizienten  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{22}$ ,  $\eta$  enthalten. Es gilt aber nicht das Umgekehrte; für ein reines Gas verschwindet z. B. in (9) das Glied mit der Wärmeleitfähigkeit, wenn diese temperaturunabhängig ist, schon dann, wenn  $\text{div grad } T = 0$ ; das bedeutet aber noch nicht  $\vartheta = 0$ . Lösungen der Bewegungsgleichungen eines idealen Gases, die nur von einer Koordinate abhängen und für die  $\text{div grad } T = 0$  und  $p_{ik} = p \delta_{ik}$ , hat Bechert<sup>2)</sup> angegeben. Unsere im folgenden gegebenen Lösungen der Gl. (7), (8), (9) sind insofern spezieller, als

wir  $\text{grad } T = 0$  annehmen, andererseits allgemeiner, als wir Gasmischungen zugrunde legen und Abhängigkeit von allen drei Koordinaten zulassen.

### 3. Bestimmung der Lösungen mit verschwindender Entropieerzeugung

Die Bewegungsgleichungen (7), (8), (9) reduzieren sich unter der Voraussetzung verschwindender Entropieerzeugung auf

$$(22) \quad \frac{d \ln \varrho_\alpha}{dt} + \text{div } \vec{v} = 0, \quad \alpha = 1, 2.$$

$$(23) \quad \varrho \frac{d \vec{v}}{dt} = - \text{grad } p,$$

$$(24) \quad \frac{d U}{dt} = - \frac{p}{\varrho} \text{div } \vec{v}.$$

Ferner gilt die Zustandsgleichung des idealen Gases

$$(25) \quad p = \left( \frac{\varrho_1}{M_1} + \frac{\varrho_2}{M_2} \right) R T.$$

Hierzu kommen noch die Gl. (19), (20) und (21).

Aus (22) folgt  $\frac{d}{dt} \ln \left( \frac{\varrho_1}{\varrho_2} \right) = 0$ ; d. h. die Gaszusammensetzung in einem mitbewegten Volumenelement ändert sich nicht. Daher folgt aus (24) und (25)

$$(26) \quad C_v \frac{\partial \ln T}{\partial t} = - R \text{div } \vec{v},$$

wo  $C_v$  die Molwärme der Gasmischung,  $C_{v_1}$  und  $C_{v_2}$  die Molwärmen der einzelnen Komponenten bei konstantem Volumen sind;  $C_v$  ist definiert durch

$$(27) \quad \left( \frac{\varrho_1}{M_1} + \frac{\varrho_2}{M_2} \right) \cdot C_v = \frac{\varrho_1}{M_1} \cdot C_{v_1} + \frac{\varrho_2}{M_2} \cdot C_{v_2}.$$

Wir nehmen Temperaturunabhängigkeit von  $C_{v_1}$  und  $C_{v_2}$  an. Dann gilt

$$(28) \quad \frac{d C_v}{dt} = 0.$$

Aus (24) läßt sich ferner folgern, daß  $\frac{d S}{dt} = 0$ , d. h. die zu suchenden Bewegungen verlaufen adiabatisch mit verschwindender Entropieströmung  $\vec{S}$ .

Elimination von  $p$  aus (23) und (25) und Berücksichtigung von (20) gibt

$$(29) \quad \frac{d \vec{v}}{dt} = - \frac{R T}{M_1} \text{grad } \ln \varrho_1 = - \frac{R T}{M_2} \text{grad } \ln \varrho_2.$$

Wegen (19) verschwindet also die Rotation von  $d\vec{v}/dt$  und wegen (21) ergibt sich daher

$$(30) \quad \vec{b} + 2\vec{b}c = 0; \quad \vec{a} = 0.$$

Setzt man nun für  $\vec{v}$  in (29) den Ausdruck (21) ein, so ergibt sich durch Integration unter Berücksichtigung von (30)

$$(31) \quad \left\{ \begin{aligned} \ln \varrho_\alpha &= M_\alpha \varphi_\alpha(t) - \frac{M_\alpha}{RT} \left\{ (\vec{a} + [\vec{b}, \vec{a}] + c\vec{a}, \vec{r}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2}(\epsilon + c^2 - b^2)r^2 + \frac{1}{2}(\vec{b}, \vec{r})^2 \right\}, \quad \alpha = 1, 2. \end{aligned} \right.$$

$\varphi_1(t)$  und  $\varphi_2(t)$  sind zwei zunächst unbestimmte Funktionen der Zeit. Einsetzen von (31) in (22) gibt wegen (26) die Identitäten in  $t, x_1, x_2, x_3$ :

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} &-RT \left( \dot{\varphi}_\alpha + \frac{3c}{M_\alpha} \right) + 3c \cdot \frac{R}{C_\alpha} \left\{ (\vec{a} + [\vec{b}, \vec{a}] + c\vec{a}, \vec{r}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2}(\epsilon + c^2 - b^2)r^2 + \frac{1}{2}(\vec{b}, \vec{r})^2 \right\} \\ &+ (\vec{a}, \vec{a}) + ca^2 + (\vec{a} - 2c[\vec{b}, \vec{a}] + 2(c\vec{a}) + 2c^2\vec{a}, \vec{r}) \\ &+ \left( \frac{1}{2}\epsilon + 2c\epsilon + c^3 + cb^2 \right) \cdot r^2 - c(\vec{b}, \vec{r})^2 \equiv 0; \quad \alpha = 1, 2. \end{aligned} \right.$$

Wir behandeln zunächst den Fall  $c = 0$ , d. h.  $\text{div } \vec{v} = 0$ . Dann ist nach (26)  $T$  auch von der Zeit unabhängig. Aus (30) folgt  $\vec{b} = 0$  und aus (32)  $\vec{a} = 0$  und  $\dot{\varphi}_\alpha \cdot RT = (\vec{a}, \vec{a})$ . Daher wird

$$(33) \quad \left\{ \begin{aligned} \ln \varrho_\alpha &= \frac{M_\alpha}{2RT} \vec{a}^2 - \frac{M_\alpha}{RT} \cdot \left\{ (\vec{a} + [\vec{b}, \vec{a}], \vec{r}) - \frac{1}{2}[\vec{b}, \vec{r}]^2 \right\} \\ &\quad + M_\alpha \varphi_{\alpha 0}, \quad \alpha = 1, 2, \end{aligned} \right.$$

wobei

$$(34) \quad \vec{b} = \vec{b}_0; \quad \vec{a} = \vec{a}_0 + \vec{a}_1 t.$$

$\varphi_{10}, \varphi_{20}, T, \vec{a}_0, \vec{a}_1, \vec{b}_0$  haben willkürliche, zeit- und orts-unabhängige Werte. Die Geschwindigkeit ist durch (3) gegeben; der Druck berechnet sich aus (25).

Nun zum Fall  $c \neq 0$ . Dann ist nach (26)  $\frac{\partial T}{\partial t} \neq 0$  und daher  $C_p$  nur von der Zeit abhängig. Wegen (28) bedeutet dies aber, daß  $C_p$  konstant ist. Die Identität (32) gibt dann die Gleichungen

$$(35) \quad (3\kappa - 5)b^2 = 0;$$

$$(36) \quad \ddot{c} + (3\kappa + 1)c\dot{c} + (3\kappa - 1)c^3 = 0;$$

$$(37) \quad \ddot{a} + (3\kappa - 1)c\dot{a} + ((3\kappa - 1)c^2 + 2\dot{c})\vec{a} = 0;$$

$$(38) \quad \dot{\varphi}_\alpha = -\frac{3c}{M_\alpha} + \frac{1}{RT} \left( (\vec{a}, \dot{\vec{a}}) + c a^2 \right), \quad \alpha = 1, 2.$$

$\kappa$  ist das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck bzw. Volumen.

Wir behandeln zunächst die spezielle Lösung von (36)

$$(39) \quad c = \frac{1}{t - t_0}.$$

Diese Lösung spielt insofern eine besondere Rolle, als sie auch bei beliebigen Flüssigkeiten und Gasen existiert. Das ist bei den anderen Lösungen von (36) im allgemeinen nicht der Fall. Aus (37) folgt dann

$$(40,1) \quad \vec{a} = \frac{\vec{a}'}{t - t_0} + (t - t_0)^{3-3\kappa} \cdot \vec{a}'' \quad \text{für } \kappa \neq \frac{4}{3},$$

$$(40,2) \quad \vec{a} = \frac{\vec{a}'}{t - t_0} + \frac{\vec{a}''}{t - t_0} \ln(t - t_0) \quad \text{für } \kappa = \frac{4}{3}.$$

Aus (35) und (30) folgt

$$(41,1) \quad \vec{b} = 0 \quad \text{für } \kappa \neq \frac{5}{3},$$

$$(41,2) \quad \vec{b} = \frac{\vec{\beta}}{(t - t_0)^2} \quad \text{für } \kappa = \frac{5}{3}.$$

$\vec{a}'$ ,  $\vec{a}''$ ,  $t_0$ ,  $\vec{\beta}$  sind Integrationskonstanten. Die Bewegung ist eine radiale adiabatische Expansion bzw. Kontraktion, der eine ungleichförmige Translation und im Falle  $\kappa = \frac{5}{3}$  eine ungleichförmige Rotation um eine Achse fester Richtung überlagert sein kann.

Falls nicht (39) zutrifft, so läßt sich aus (36) folgern

$$(42) \quad \gamma \cdot (\dot{c} + c^3) = \left| \dot{c} + \frac{3\kappa - 1}{2} c^2 \right|^{\frac{3\kappa - 1}{2}}.$$



(37) gibt das allgemeine Integral

$$(43) \quad \vec{a} = (tc - 1) \vec{a}' + c \vec{a}''.$$

$\vec{a}'$ ,  $\vec{a}''$  und  $\gamma$  sind Integrationskonstanten. Die weitere Integration von (42) läßt sich für  $x = \frac{5}{3}$  geschlossen durchführen. Es wird

$$(44) \quad c = \frac{\gamma(t - t_0)}{1 + \gamma(t - t_0)^2}; \quad \vec{b} = \frac{\vec{b}'}{1 + \gamma(t - t_0)^2}.$$

Für  $x \neq \frac{5}{3}$  wird  $b = 0$  nach (35).

$\varphi_a$  ergibt sich durch einfache Quadratur aus (38). Damit sind dann  $v$ ,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,  $p$  und  $T$  als Funktionen von Ort und Zeit bestimmt.

Diese Bewegungsformen werden anschaulicher, wenn man ein geeignetes neues Koordinatensystem zugrunde legt. Die Bewegungsgleichungen sind invariant gegen Einführung eines neuen Koordinatenanfangspunktes und eines neuen Koordinatensystems, das sich gegen das ursprüngliche mit konstanter Relativgeschwindigkeit  $\vec{v}_{\text{rel.}}$  bewegt, d. h. invariant gegen die Transformation

$$(45) \quad \vec{r} = \vec{r}_0 + t \cdot \vec{v}_{\text{rel.}} + \vec{r}'$$

Durch Einführung eines solchen Koordinatensystems läßt sich erreichen, daß in (40,1) und (40,2)  $\vec{a}'$  verschwindet, bzw. daß in (43)  $\vec{a}'$  und  $\vec{a}''$  beide verschwinden außer wenn  $x = \frac{5}{3}$  und  $\beta^2 = \gamma$ , in welchem Fall man nur  $\vec{a}'$  oder  $\vec{a}''$ , aber im allgemeinen nicht beide zum Verschwinden bringen kann.

Im Fall  $c = 0$  läßt sich durch eine solche Transformation erreichen, daß  $\vec{a}_0 = 0$  und  $\vec{a}_1 \parallel \vec{b}_0$  wird. Es liegt dann eine Rotation um eine feste Achse und eine gleichförmig beschleunigte Bewegung in Richtung dieser Achse vor.

Zur Ergänzung sei folgendes bemerkt. Der Fall eines idealen Gases mit nur einer Komponente folgt aus den obigen Formeln, wenn man  $M_1 = M_2$  und  $C_{v_1} = C_{v_2}$ , oder auch  $\rho_1 = 0$  bzw.  $\rho_2 = 0$  setzt. Die Bewegungen ohne Entropieerzeugung sind dieselben wie für eine Mischung von zwei Gasen. Auch bei einer Mischung von beliebig vielen, etwa  $n$ , idealen Gasen bleiben die Lösungen bestehen, nur daß natürlich in Formeln wie (33)  $\alpha$  von 1 bis  $n$  geht.

#### 4. Verallgemeinerungen auf beliebige Flüssigkeiten und Gase

Bisher haben wir nur ideale Gase und Gasmischungen behandelt. Im folgenden legen wir Gase und Flüssigkeiten beliebiger Zustands-

gleichung zugrunde und beschränken uns der Einfachheit halber auf den Fall einer Komponente. Es ist hier zweckmäßig, nicht die explizite Zustandsgleichung heranzuziehen, sondern die freie Energie  $F(\varrho, T)$  pro Gramm und das Gibbsche thermodynamische Potential  $G(\varrho, T)$  pro Gramm einzuführen. Wir bringen an den Bewegungsgleichungen schon die Vereinfachungen an, die für die Bewegungen mit verschwindender Entropieerzeugung gelten; sie lauten dann

$$(46) \quad \frac{d \ln \varrho}{dt} + \operatorname{div} \vec{v} = 0;$$

$$(47) \quad \frac{d \vec{v}}{dt} = - \frac{1}{\varrho} \operatorname{grad} p = - \operatorname{grad} \left( \frac{\partial}{\partial \varrho} (\varrho F) \right)_T = - \operatorname{grad} G.$$

$$(48) \quad \frac{dS}{dt} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_\varrho \frac{dT}{dt} + \left( \frac{\partial S}{\partial \ln \varrho} \right)_T \frac{d \ln \varrho}{dt} = 0.$$

Die letzte Gleichung entspringt aus dem Energiesatz, indem man in (24) die innere Energie und den Druck durch die freie Energie ausdrückt, und beachtet, daß die Bewegung jedes Volumenelements adiabatisch erfolgt. Zu (46), (47), (48) treten noch die Gl. (19) und (21) hinzu.

Aus (47) folgt das Verschwinden der Rotation von  $d \vec{v} / dt$ . (30) bleibt also auch hier in Geltung. Nun läßt sich (47) sofort integrieren und gibt [ $\psi(t)$  = Integrationskonstante]

$$(49) \quad \left\{ \begin{aligned} -G &= (\vec{a} + [\vec{b}, \vec{a}] + c \vec{a}, \vec{r}) + (c + c^2 - b^2) \cdot \frac{r^2}{2} \\ &\quad + \frac{1}{2} (\vec{b}, \vec{r})^2 + \psi(t). \end{aligned} \right.$$

Aus (48), (46), (21) und (30) folgt

$$(50) \quad \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_\varrho \frac{\partial T}{\partial t} = 3c \left( \frac{\partial S}{\partial \ln \varrho} \right)_T.$$

Schließlich gilt, wenn einmal  $G$  als Funktion von  $T$  und  $S$ , das andere Mal durch (49) ausgedrückt wird

$$(51) \quad \frac{dG}{dt} = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_S \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = -G_1.$$

Dabei steht die Abkürzung  $G_1$  für den Ausdruck

$$(52) \quad \left\{ \begin{aligned} G_1 &= (\vec{a}, \vec{a}) + c a^2 + \psi + (\vec{a} - 2c[\vec{b}, \vec{a}] + 2(c\vec{a}) + 2c^2 \vec{a}, \vec{r}) \\ &\quad + \left( \frac{1}{2} \ddot{c} + 2c\dot{c} + c^3 + cb^2 \right) r^2 - c(\vec{b}, \vec{r})^2. \end{aligned} \right.$$

Wir schließen die physikalisch wenig interessanten Fälle  $\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_\varrho = 0$  (verschwindende spezifische Wärme) und  $\left( \frac{\partial S}{\partial \ln \varrho} \right)_T = 0$  (Zustands-

gleichung unabhängig von der Temperatur) im folgenden aus. Zunächst wird der Fall  $c = 0$  behandelt. Dann folgt aus (50)  $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ ; die Temperatur ist also räumlich und zeitlich konstant. Aus (30) folgt  $\vec{b} = 0$  und aus (51)  $G_1 = 0$ , d. h. wegen (52)  $\vec{a} = 0$ ,  $\psi = -(\vec{a}, \vec{a})$ . Da  $G$  als Funktion von  $\rho$  und  $T$  als bekannt anzusehen ist, ergibt sich  $\rho$  in seiner Abhängigkeit von  $\vec{r}$  und  $t$  aus (49). Es liegt ein gewöhnliches oder ein verkapptes thermodynamisches Gleichgewicht von derselben Art wie in (33) vor.

Sei nun  $c \neq 0$ ; dann ist auch  $\frac{\partial T}{\partial t} \neq 0$ . Aus (50) folgt daher

$$(53) \quad \text{grad} \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\rho}{\left(\frac{\partial S}{\partial \ln \rho}\right)_T} = \left(\frac{\partial}{\partial \rho} \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\rho}{\left(\frac{\partial S}{\partial \ln \rho}\right)_T}\right) \text{grad} \rho = 0.$$

Diese Gleichung ist erfüllt für  $\text{grad} \rho = 0$ ; d. h.  $\rho$  ist nur von der Zeit abhängig. Dann ist auch  $G(\rho, T)$  nur von der Zeit abhängig und es folgt aus (49)  $b = 0$ ;  $d + c^2 = 0$ ,  $d + ca = 0$ . Es wird also  $c = (t - t_0)^{-1}$ ;  $t_0 = \text{Integrationskonstante}$ . Durch Einführung eines geeigneten neuen, gegen das ursprüngliche gleichförmig bewegten Koordinatensystems läßt sich  $\vec{a}$  zu Null machen. Es liegt also eine radiale adiabatische Expansion (für  $t > t_0$ ) bzw. Kontraktion (für  $t < t_0$ ) vor.  $\rho$  ergibt sich aus (46),  $\partial T / \partial t$  aus (50) und  $\psi$  aus (49) oder (51). Diese Lösung existiert bei beliebiger Zustandsgleichung.

Ist  $\text{grad} \rho \neq 0$ , so kann (53) nur für solche Gase und Flüssigkeiten erfüllt sein, bei denen die Entropie  $S$  von  $\rho$  und  $T$  in der Kombination  $\ln \rho + \chi(T)$  abhängt, wo  $\chi(T)$  eine zunächst unbestimmte Funktion von  $T$  ist, also

$$(54) \quad -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\rho = \dot{S} = S(\ln \rho + \chi(T)).$$

Aus (50) folgt dann

$$(55) \quad \frac{d\chi(T)}{dT} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \chi'(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = 3c.$$

Aus (51) folgt, daß sich  $G_1$  als Funktion von  $G$  und  $T$  ausdrücken läßt; denn auch  $\frac{\partial T}{\partial t}$  läßt sich als Funktion von  $T$  darstellen. Nun sind aber  $G_1$  und  $G$  nach (49) und (52) Polynome von höchstens dem zweiten Grad in den Koordinaten  $x_1, x_2, x_3$ . Es kann daher zwischen  $G_1$  und  $G$  keine willkürliche Abhängigkeit bestehen, es sei denn, daß beide von den Koordinaten unabhängig sind.

Das würde aber auf den schon behandelten Fall  $\delta + c^2 = 0$ ,  $\vec{b} = 0$ ,  $\vec{a} + c \vec{a} = 0$  führen. Liegt dieser Fall nicht vor, so muß, wie eine einfache Untersuchung zeigt,  $G_1$  eine lineare Funktion von  $G$  sein, d. h.

$$(56) \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_s = \lambda'(T) \cdot G + \mu'(T) \cdot e^1(T).$$

Die Koeffizienten auf der rechten Seite sind so geschrieben, damit sich das Integral dieser Gleichung in einfacher Weise schreiben läßt. Es lautet wegen (54)

$$(57) \quad G = \left( \frac{\partial}{\partial \varrho} (\varrho F) \right)_T = \mu e^1 + e^1 \Phi (\ln \varrho + \chi(T)),$$

wo  $\Phi$  eine zunächst unbestimmte Funktion ist. Berechnet man nun  $\frac{\partial^2 (\varrho F)}{\partial \varrho \partial T}$  einmal aus (54), einmal aus (57), so ergibt sich folgende Funktionalgleichung

$$(58) \quad (\mu e^1)' + \lambda' e^1 \Phi + e^1 \chi' \Phi + S + S' = 0$$

Der Strich bei  $\Phi$  und  $S$  bedeutet Differentiation nach dem Argument  $Z = \ln \varrho + \chi(T)$ . Aus (58) erhält man durch Differentiation nach  $Z$  bei festem  $T$  und nach  $T$  bei festem  $Z$

$$(59) \quad (\lambda' e^1)' \cdot \Phi' + (e^1 \chi') \cdot \Phi'' = 0.$$

Nun sind drei Fälle zu unterscheiden

I.  $\Phi' = 0$ . Dann hängt  $G$  nur von  $T$  ab; dieser Fall scheidet als unphysikalisch aus.

II.  $(e^1 \chi') = 0$ ;  $\Phi' \neq 0$ . Dann ist auch  $(\lambda' e^1)' = 0$  und  $(\mu e^1)'' = 0$ . Daraus

$$(60) \quad e^1 = \lambda_0 + \lambda_1 T; \quad \chi' = \frac{\chi_0}{\lambda_0 + \lambda_1 T}; \quad \mu = \frac{\mu_0 + \mu_1 T}{\lambda_0 + \lambda_1 T}.$$

$\lambda_0$ ,  $\lambda_1$ ,  $\chi_0$ ,  $\mu_0$ ,  $\mu_1$  sind Konstanten. Die freie Energie lautet

$$(61) \quad F = \mu e^1 + \frac{e^1}{\varrho} \int \Phi (\ln \varrho + \chi(T)) d\varrho + \frac{C}{\varrho} \int e^{-\chi(T)} dT.$$

$C$  ist eine Konstante,  $\Phi$  eine willkürliche Funktion des Arguments. Es gilt  $\lambda = 3c \cdot \frac{\lambda'}{\chi'} = -3c \cdot \frac{\lambda_1}{\chi_0}$ . Die Zustandsgleichung ist

$$(62) \quad p = e^1 \int \Phi' (\ln \varrho + \chi(T)) d\varrho - C \int e^{-\chi(T)} dT.$$

Dieser Fall umfaßt die idealen Gase mit einer von der Temperatur unabhängigen spezifischen Wärme für  $\lambda_0 = 0$ ,  $C = 0$ ,  $\Phi'' = 0$ .

III.  $\Phi' \neq 0$ ;  $(e^{\lambda} \chi)' \neq 0$ . Dann ist

$$\Phi' = \nu \Phi'; \quad \Phi = \frac{\sigma}{\nu} e^{\nu x} + \Phi_0; \quad \sigma, \nu, \Phi_0 \text{ sind Konstanten}$$

(der Fall  $\nu = 0$  erfordert ebenso wie  $\nu = -1$  eine gesonderte Behandlung; wir wollen auf diese Sonderfälle nicht näher eingehen). Es folgt  $\mu = -\Phi_0 + (\mu_0 + \mu_1 T) e^{-\lambda}$ ;  $\nu \chi' = -\lambda' + \chi_1 e^{-\lambda}$  und schließlich

$$(63) \quad F = \mu_0 + \mu_1 T + \frac{\sigma}{\nu(\nu+1)} \rho^{\nu} e^{\chi_1 \int e^{-\lambda} dT} + \frac{C}{\varphi} e^{\frac{1}{\nu} \int (\lambda' - \chi_1 e^{-\lambda}) dT}.$$

$\lambda(T)$  ist eine willkürliche Funktion;  $C, \mu_0, \mu_1, \chi_1$  sind weitere Konstanten. Die Zustandsgleichung lautet

$$(64) \quad p = \frac{\sigma}{\nu+1} \rho^{\nu+1} e^{\chi_1 \int e^{-\lambda} dT} - C e^{\frac{1}{\nu} \int (\lambda' - \chi_1 e^{-\lambda}) dT}.$$

Für die durch (61) und (63) gekennzeichneten Gase und Flüssigkeiten findet man nun die außer den bereits gefundenen reversiblen Bewegungen noch möglichen weiteren solchen Bewegungen, indem man die Gl. (55) und (51) [worin  $(\partial G / \partial T)_S$  durch (56) ausgedrückt wird] löst. (51) gibt eine Identität in den Koordinaten; sie führt auf die Gleichungen

$$(65) \quad (2c + \dot{\lambda})b^2 = 0;$$

$$(66) \quad \ddot{c} + 4c\dot{c} + 2c^2 - \dot{\lambda}(c + c^2) = 0;$$

$$(67) \quad \frac{\ddot{a}}{a} + 2\left(\frac{\dot{c}}{c}\right)\frac{\dot{a}}{a} + 2c^2\frac{\ddot{a}}{a} - \dot{\lambda}\left(\frac{\dot{a}}{a} + c\frac{\dot{a}}{a}\right) = 0;$$

$$(68) \quad \left(\frac{\ddot{a}}{a}, \frac{\dot{a}}{a}\right) + c a^2 + \dot{\psi} = \dot{\lambda} \psi - \dot{\mu} e^{\lambda}.$$

Darin ist  $\dot{\lambda} = \lambda' \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$ ;  $\dot{\mu} = \mu' \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$ . Diese Gl. (65)–(68) sind eine Verallgemeinerung der Gl. (35)–(38). (65) ist erfüllt für  $\dot{\lambda} = -2c$  und für  $\ddot{b} = 0$ . Im ersten Fall ergibt sich aus (66) für  $c$  der in (44) angegebene Ausdruck. Aus (55) folgt  $\chi' = -\frac{3}{2}\lambda'$ ; d. h. Lösungen dieser Art gibt es nur, wenn in (60)  $\chi_0 = -\frac{3}{2}\lambda_1$ , bzw. wenn in (63)  $\left(1 - \frac{3}{2}\nu\right)e^{\lambda} = \chi_0 + \chi_1 T$ . Der Fall  $\nu = \frac{3}{2}$  wäre hier wieder gesondert zu behandeln. Im zweiten Fall  $\ddot{b} = 0$  lassen sich die obigen Gleichungen für alle in (61) und (63) angegebenen Ausdrücke für die freie Energie integrieren.



Nun wäre noch in Verallgemeinerung der Untersuchungen dieses Abschnitts der Fall von Mischungen von Flüssigkeiten bzw. Gasen zu behandeln. Der Weg hierzu ist durch die vorstehenden Untersuchungen vorgezeichnet; er bietet keine prinzipiellen Schwierigkeiten. Die Ergebnisse bieten jedoch gegenüber den obigen nichts wesentlich Neues, weshalb wir von der Behandlung dieses Falles absehen.

#### Zusammenfassung

Bei den Gedankenexperimenten der Thermodynamik spielen unendlich langsame reversible Zustandsänderungen eine große Rolle. Die Frage, ob es reversible Zustandsänderungen gibt, die nicht unendlich langsam verlaufen, wird für Flüssigkeiten und Gase mit einer Komponente und für Mischungen von zwei idealen Gasen behandelt. Als Bedingung für die Reversibilität wird das Verschwinden der Energiedissipation, anders ausgedrückt der Entropieerzeugung, angesetzt. Dann ergeben sich zwei Gruppen von Lösungen der Bewegungsgleichungen. Bei den Bewegungen der ersten Gruppe bewegt sich die Flüssigkeit bzw. das Gas wie ein starrer Körper. Die Bewegung läßt sich aus einer Translation mit konstanter Beschleunigung und einer Rotation mit konstanter Winkelgeschwindigkeit zusammensetzen. Da für einen mitbewegten Beobachter das System in Ruhe bleibt und keine inneren Veränderungen erfährt, so liegt in diesem Falle ein verkapptes thermodynamisches Gleichgewicht vor. Bei der zweiten Gruppe von Bewegungen finden innere Veränderungen des Systems (Dichte- und Temperaturänderungen) statt; sie verlaufen adiabatisch. Im allgemeinen gibt es nur eine sehr einfache Bewegung dieser Art; für sie ist die Geschwindigkeit

in einem geeigneten Bezugssystem  $\vec{v} = \frac{\vec{r}}{t}$ ; d. h. die Bewegung ist eine radiale Expansion bzw. Kontraktion. Es gibt jedoch eine Klasse von Zustandsgleichungen, in der die Zustandsgleichung des idealen Gases mit konstanter spezifischer Wärme enthalten ist, für die auch allgemeinere reversible Bewegungen möglich sind. Die freie Energie für solche Gase und Flüssigkeiten mit einer Komponente wird angegeben. Auch für Mischungen idealer Gase gibt es solche allgemeinere reversible Bewegungen.

Das Auftreten dieser reversiblen Bewegungen mit inneren Veränderungen hat seinen Grund darin, daß in den Ansätzen für die innere Reibung von Flüssigkeiten und Gasen die Volumenviskosität gewöhnlich gleich Null gesetzt wird; geschieht dies nicht, so bleiben

als reversible Bewegungen nur die verkappten thermodynamischen Gleichgewichte übrig.

Die gefundenen reversiblen Bewegungen (mit  $c \neq 0$ ) haben für die Gedankenexperimente der Thermodynamik keine Bedeutung, da sie nicht, wie man es von jenen fordert, von einem Gleichgewichtszustand in einen anderen führen.

Die Eckartschen Kriterien des thermodynamischen Gleichgewichts, die dieses von den irreversiblen Prozessen her definieren, werden auf ihren Zusammenhang mit der Bedingung verschwindender Energiedissipation untersucht. Dabei ergibt sich, daß diese Kriterien nicht alle verkappten thermodynamischen Gleichgewichte umfassen,

es sei denn, daß man in ihnen die Bedingungen  $\frac{\partial v}{\partial t} = 0$  bzw. grad  $p = 0$  wegfällen läßt. Sie sind dann mit der Bedingung verschwindender Energiedissipation äquivalent, falls diese eine positiv definite quadratische Form der Gradienten der Temperatur, der Geschwindigkeitskomponenten usw. ist. Das trifft bei den Bewegungen von Flüssigkeiten und Gasen nur unter der bis jetzt nicht sichergestellten Voraussetzung zu, daß die Volumenviskosität nicht verschwindet.

#### Literaturverzeichnis

- 1) J. Meixner, Ann. d. Phys. [5] 39. S. 333. 1941.
- 2) J. Meixner, Ann. d. Phys. [5] 35. S. 701. 1939.
- 3) L. Onsager, Phys. Rev. 37. S. 405. 1931; 38. S. 2265. 1931.
- 4) C. Eckart, Phys. Rev. 58. S. 267, 269. 1940.
- 5) K. Bechert, Ann. d. Phys. [5] 40. S. 207. 1941.

Berlin, I. Institut für theoretische Physik und I. Physikalisches Institut der Universität, z. Zt. im Felde.

(Eingegangen 25. März 1942)

#### Zusatz bei der Korrektur:

Die Kriterien A und B sind hier ebenso formuliert wie bei Eckart, sie haben aber einen etwas anderen Inhalt. Eckart gibt nämlich keine physikalisch begründete Anweisung, welche Größen unter die  $X_i$ , welche unter die  $L_i$  zu rechnen sind, und reiht unter die  $X_i$  z. B. die Komponenten des Wärmestromes und des Diffusionsstromes ein, aber nicht wie bei uns die Komponenten des Impulsstromes, sondern die Geschwindigkeitsgradienten, während

er die Komponenten des Impulsstromes unter die  $L_i$  aufnimmt. Dagegen ist unsere Unterscheidung zwischen den  $X_i$  und den  $L_i$  eine physikalische: Alle „Ströme“ (dazu gehören z. B. auch die Umwandlungsgeschwindigkeiten bei chemischen Reaktionen) sind unter die  $X_i$ , alle „Kräfte“, die diese Ströme verursachen, sind unter die  $L_i$  aufzunehmen. Nur dann nehmen die Onsager'schen Beziehungen allgemein die einfache Gestalt (5) an, während sie bei einer anderen Aufteilung in  $X_i$  und  $L_i$  eine wenig durchsichtige Form annehmen können. — Auch in anderer Hinsicht ist die Eckart'sche Formulierung des Kriteriums  $A$  inkonsequent. Sie verlangt nämlich das Verschwinden aller Ableitungen der Geschwindigkeitskomponenten nach den Koordinaten, während eine konsequente Analyse der Bewegungsgleichungen wegen der Symmetrie des Drucktensors nur auf die Bedingungen  $\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} = 0$  ( $i, k = 1, 2, 3$ ) führt.

V  
4  
1

1  
9  
4  
2  
XUM

**Ergebnisse einer Untersuchung von H. Meyer  
über die Ionisierung von  $H_2$  und  $D_2$   
durch He- und durch Ne-Kanalstrahlen<sup>1)</sup>**

**Mitgeteilt von G. Joos**

(Mit 5 Abbildungen)

**1. Einleitung**

Die vorliegende Arbeit soll zur weiteren Klärung der Frage beitragen, ob bei Wechselwirkung von Korpuskularstrahlen mit Gasmolekeln an den gestoßenen Atom- bzw. Molekülrest Impuls übertragen wird.

Beim Stoß von Kanalstrahlen mit Gasmolekeln tritt neben Anregung auch Ionisierung und Dissoziation auf. Wenn beim Ionisierungsprozeß an das ionisierte System kinetische Energie übertragen wird, so muß sich dies in der Gesamtzahl der längs des Weges gebildeten Ionenpaare bemerkbar machen, wenn man eine bestimmte Anzahl von Teilchen gleicher Energie in zwei Gase schießt, die sich nur in ihrer Masse voneinander unterscheiden. Die Untersuchung dieses Problems ist im hiesigen Institut von R. Koops begonnen worden<sup>2)</sup>. Er schoß Protonen und Deuteronen scharf definierter Geschwindigkeit in leichten und schweren Wasserstoff und maß die Anzahl der hierbei gebildeten Ionenpaare. Dabei war der Gasdruck in der Ionisationskammer immer so groß, daß die Geschosse ihre gesamte Energie längs ihrer Bahn durch Stoßprozesse abgaben. Der Energieverbrauch zur Bildung eines Ionenpaares beträgt nach Gerthsen<sup>3)</sup> etwa 35 eV. Er setzt sich zusammen aus: Ionisierungsarbeit, Anregungs- bzw. Dissoziationsenergie und an das Atom übertragener kinetischer Energie. Die drei ersten Summanden sind beim  $H_2$  und  $D_2$  praktisch gleich. Der letzte Summand mußte aber verschieden ausfallen wegen der verschiedenen Massen der beiden Wasserstoffisotope. Dies würde

1) Da mit Fr. Meyer keine Verbindung mehr besteht, hält sich der Unterzeichnete als damaliger Institutsdirektor für verpflichtet, die Ergebnisse — und soweit zu ihrer Kritik erforderlich auch die Versuchsbedingungen — zu veröffentlichen, zumal sie zu einer Umdeutung der Ergebnisse einer früheren Arbeit von Koops zwingen.

2) R. Koops, Ann. d. Phys. [5] 33. S. 57, 1938.

3) Chr. Gerthsen, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 657. 1930.

einen Unterschied in der Gesamtionisation beider Gase bewirken, und zwar müßte bei gleicher kinetischer Energie der stoßenden Teilchen die Ionisation in dem Gase größer sein, in dem weniger Bewegungsgröße übertragen worden ist.

Die Messungen von Koops ergaben in dem Energiebereich von 2—17 eV einen eindeutigen Unterschied der Ionisation in  $H_2$  und  $D_2$  um 2—13 %. Hieraus ermittelte er den Unterschied im Energieverbrauch längs der ganzen Bahn bei gleicher Ionisierung. Für  $H^+$  fand er in dem erwähnten Energiebereich einen mittleren Energieunterschied von 250 eV und für Beschuß mit  $D^+$  300 eV. Die Unabhängigkeit dieses Unterschiedes von der Anfangsenergie der Kanalstrahlen führte Koops zu der Annahme, daß der Unterschied erst gegen Ende der Reichweite, d. h. bei Teilchen mit einer Energie unterhalb von 2000 eV zustande kommt. Den Unterschied deutete er als Übertragung von Impuls an den Molekülrumpf durch ganz langsame Kanalstrahlen.

Falls die Deutung des gefundenen Ionisationsunterschiedes durch Impulsübertragung richtig ist, müssen umgekehrt, auf Grund des Erhaltungssatzes der Energie und des Impulses, schwerere Teilchen mehr Impuls an  $D_2$  übertragen als an  $H_2$ . Dies wurde in der vorliegenden Arbeit untersucht. Es wurde mit He- und Ne-Kanalstrahlen gearbeitet.

## 2. Apparaturbeschreibung

Abb. 1 zeigt die experimentelle Gesamtanordnung in schematischer Darstellung.

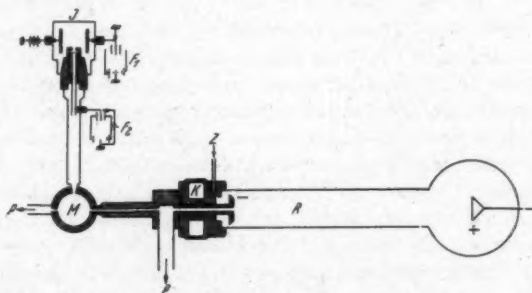


Abb. 1. Versuchsanordnung.

R Entladungsraum, Z Gasszufuhr, K Kathodenkühlung, M Magnetfeld,  
P zu den Pumpen, J Ionisierungskammer,  $F_1$ ,  $F_2$  Elektrometer



## a) Entladungsraum

Als Strahlenquelle hat sich das aus der Abb. 1 ersichtliche Kanalstrahlrohr sehr gut bewährt. Die Anode, ein kreisrundes Nickelblech, war an den Hochspannungszuführungsdrähten punktgeschweißt. Die Gaszufuhr erfolgte durch ein Fowler-ventil. Zwei hintereinander geschaltete, in der Mitte flach gewalzte Neusilberrohre erlaubten durch verschieden starke Biegung eine empfindliche Regulierung der Gaszufuhr. Erst durch dieses Ventil (Abb. 2) war eine saubere Konstanzhaltung des Kanalstrahlstromes über längere Zeit möglich.

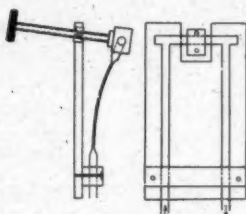


Abb. 2. Das Gasventil auf Grundbrett montiert

## b) Monochromatisierung und Auflösung

Der wassergekühlte Kathodenkörper (*K* in Abb. 1) trug einen 200 mm langen Kanal, durch welchen ein scharf begrenzter, parallel gerichteter Kanalstrahl in die Ablenkkammer gelangte. Das homogene Magnetfeld monochromatisierte den Strahl hinsichtlich seiner Geschwindigkeit in bekannter Weise. Die um 90° gegen die Primärrichtung abgelenkten Teilchen werden durch ein zweites Blendensystem scharf begrenzt und so der Meßanordnung zugeführt (vgl. Abb. 1). Die Geschwindigkeit der Teilchen berechnet sich aus

$$u = \frac{r H e}{M c}.$$

Die in die Ionisationskammer gelangenden Teilchen waren auf  $\pm 0,5\%$  homogen (vgl. Koops, a. a. O.).

## c) Meßanordnung

Die abgelenkten, in ihrer Energie einheitlichen Teilchen trafen, bevor sie in die Ionisationskammer gelangten, auf einen Lochkäfig, der einen Teil in die Ionisationskammer durchließ und den Rest auffing. Zur Dosierung wurde diese dem Kanalstrahlstrom vor dem Käfig proportionale Teilchenmenge elektrometrisch in Aufladeschaltung gemessen. Unter der Voraussetzung, daß das Verhältnis der auftreffenden zu den durchgehenden Teilchen konstant ist, gestattet diese Methode, eine reproduzierbare Anzahl von Teilchen in die Ionisationskammer gelangen zu lassen. Inwieweit diese Voraussetzung erfüllt ist, zeigt uns ein späterer Abschnitt. Die Ionisationskammer war mit einer 70  $\mu$  dicken Zelluloidfolie vom Hochvakuum getrennt. Die gebildeten Ionenpaare wurden vom Feld eines Plattenkondensators bei Sättigungsspannung der Kammer abgesaugt.

d) Hochspannungsquelle

Die erforderliche Hochspannung bis zu 60 kV wurde von einem Röntgentransformator geliefert. Sie wurde durch ein Glühventil gleichgerichtet und durch einen Kondensator von  $0,03 \mu\text{F}$  geglättet. Zwischen diesem und der Sekundärwicklung des Transformators war eine Drossel eingeschaltet, die die Entstehung von plötzlichen Überspannungen wirksam verhinderte. Die Hochspannungsmessung erfolgte durch eine Funkenstrecke.

e) Justierung

Die Justierung erfolgte optisch in der Achse des Kanalstrahlrohres. Um die Intensität der unabgelenkten Teilchen jederzeit kontrollieren zu können, wurde in die Leitung der kleinen Pumpe vor der Ablenkammer ein kleiner Zinksulfidleuchtschirm mittels eines Schliffes eingeführt, der in den Strahlengang geschwenkt werden konnte.

3. Verlauf einer Messung

Vor Beginn jeder Messung mußte das Kanalstrahlrohr ausgeheizt, die Anode etwa 5 Min. lang ausgeglüht und der Entladungsstrom auf einen konstanten Wert (zwischen 1 und 2 mA) eingestellt werden. Darauf wurde  $H_2$  und  $D_2$  abwechselnd durch Palladiumröhrchen in die Ionisationskammer geleitet und der Druck oberhalb der Sättigung genau eingestellt. Die Gesamtionisation wurde dann in rascher Folge in folgender Weise gemessen:

Durch eine magnetische Klappe ließ man den Kanalstrahl so lange fließen, bis der Lochkäfig sich auf ein bestimmtes Potential aufgeladen hatte. Mit einem zweiten Elektrometer wurde gleichzeitig die in dieser Zeit, d. h. also durch immer dieselbe Zahl von Geschossen gebildete Ionenzahl gemessen. Die Dosierungsgenauigkeit hing davon ab, inwieweit man die Betriebsdaten der Apparatur während der Messung konstant halten konnte. Eine Änderung der Hochspannung im Entladungsraum führte zu einem ganz anderen Verhältnis der auftreffenden zu den durchgehenden Teilchen. Das ist verständlich, da ja eine Hochspannungsänderung eine andere Geschwindigkeitszusammensetzung der Teilchen zur Folge hat. Damit ändert sich aber auch die Zahl der vom Magnetfeld abgelenkten Teilchen, was wiederum die Beschaffenheit des Strahlenbündels vor dem Lochkäfig beeinflußt. Eine andere Ursache einer kleinen Verfälschung der Dosierung ist die elektrische Aufladung des Zelluloidhäutchens, da ja dieses ein guter Isolator ist. Sein Feld kann auch die Teilchenbahnen unmittelbar vor dem Käfig etwas beeinflussen.

Außerdem ist das Verhältnis der auftreffenden zu durchgehenden Teilchen abhängig von dem Restdruck in der Apparatur. Eine Änderung dieses Druckes könnte sich z. B. auch dadurch störend bemerkbar machen, daß viele Teilchen wegen Umladung zu neutralen Atomen elektrometrisch gar nicht zur Messung kommen. Der Restdruck in der Apparatur ist aber wegen möglicher Gasausbrüche usw. dauernd kleinen Schwankungen unterworfen. Die Genauigkeit der Dosierung wird durch all diese Faktoren begrenzt.

Eine Meßreihe wurde folgendermaßen durchgeführt: Es wurde zunächst eine Meßgruppe von zehn Einzelmessungen in  $H_2$  gemacht.

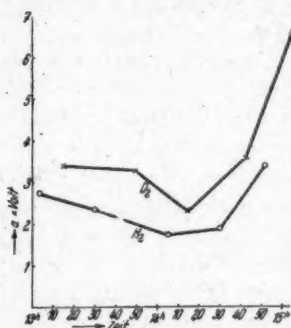


Abb. 3. Zeitlicher Gang der Gesamtionisation

Dann wurde  $H_2$  durch  $D_2$  gleichen Druckes ersetzt und sofort wieder anschließend eine Gruppe von zehn Einzelmessungen vorgenommen. Das Verfahren wurde etwa 10mal wiederholt. Eine Meßreihe enthält also 10 Meßgruppen, abwechselnd in  $H_2$  und  $D_2$ , mit insgesamt 100 Einzelmessungen und erforderte eine Zeit von mindestens 1 Std. Während dieser Zeit blieb die Apparatur nicht konstant. Um diesen zeitlichen Gang zu eliminieren, wurden die Mittelwerte der einzelnen Meßgruppen über der Zeit, an der gemessen wurde, aufgetragen (vgl. Abb. 3). Die beiden

Kurven für  $H_2$  und  $D_2$  gehen trotz großer Schwankungen weitgehend parallel. Der Abstand gibt bei fester Zeit den Unterschied  $\Delta I$  in der Ionisation. Der prozentuale Ionisationsunterschied ist zu dieser Zeit  $\frac{\Delta I}{\bar{I}} \cdot 100$ , wobei  $\bar{I}$  die mittlere Ionisation ist.

Diese Größe wurde weiter über die ganze Kurve, d. h. über die ganze Meßzeit, gemittelt.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Abb. 4 gibt den gemessenen prozentualen Unterschied der Ionisation in  $H_2$  und  $D_2$  beim Beschuß mit He- und Ne-Kanalstrahlen wieder. Die Tab. 1 enthält die gemessenen Werte. In der Spalte I stehen die Magnetfelder, in der Spalte II die relativen Ionisationsunterschiede in Prozenten ausgedrückt. Die Geschwindigkeit und die Energie der Teilchen stehen in den Spalten III

und IV<sup>1)</sup>. Auffallend bei beiden Edelgasen ist das Auftreten eines eindeutigen Maximums ungefähr bei gleichen Magnetfeldern, d. h.

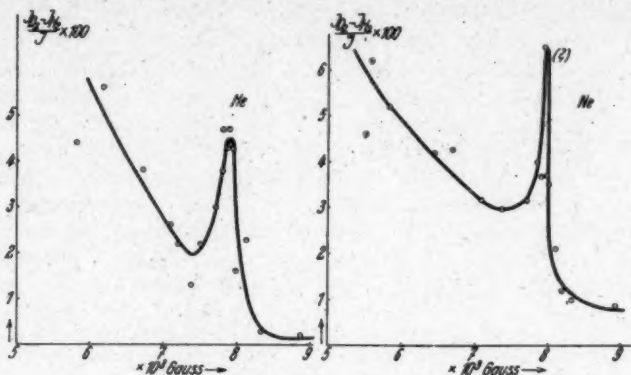


Abb. 4.

Relativer Unterschied der Ionisation von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>  
durch He-Kanalstrahlen                      durch Ne-Kanalstrahlen

Tabelle 1

Helium-Kanalstrahlen

Neon-Kanalstrahlen

$\frac{I_{D_2} - I_{H_2}}{I} \cdot 100$	Magnetfeld in Gauss	$v$ in $10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	$U$ in ekV	$\frac{I_{D_2} - I_{H_2}}{I} \cdot 100$	Magnetfeld in Gauss	$v$ in $10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	$U$ in ekV
4,4	5800	0,358	2,68	4,6	5500	0,067	0,54
5,6	6150	0,380	3,02	6,2	5580	0,068	0,47
3,8	6720	0,415	3,60	5,2	5900	0,071	0,51
2,6	7080	0,437	3,98	4,2	6470	0,079	0,63
2,2	7230	0,446	4,16	4,3	6720	0,082	0,68
1,3	7370	0,455	4,33	3,2	7080	0,087	0,75
2,2	7500	0,464	4,48	3,0	7370	0,090	0,82
3,0	7700	0,476	4,72	3,2	7700	0,094	0,89
2,8	7760	0,479	4,78	4,0	7880	0,096	0,92
4,7	7840	0,485	4,91	3,7	7910	0,097	0,94
3,5	7850	0,485	4,91	6,5	7930	0,097	0,95
4,3	7850	0,485	4,91	3,7	7970	0,097	0,96
4,4	7860	0,486	4,92	3,5	8000	0,098	0,96
4,4	7880	0,486	4,94	2,1	8100	0,099	0,99
4,3	7930	0,490	5,02	1,2	8170	0,100	1,00
1,6	8000	0,494	5,11	1,0	8290	0,101	1,02
2,3	8100	0,500	5,22	0,9	8800	0,106	1,17
0,3	8290	0,512	5,47				
0,2	8800	0,543	6,17				

1) Die Kanalstrahlen werden in der Zelluloidfolie gebremst und verlieren dadurch einen Teil ihrer kinetischen Energie. Messungen über Geschwindigkeitsverluste von He- und Ne-Kanalstrahlen liegen nicht vor. Der Versuch,

beim gleichen Impuls der stoßenden Teilchen vor der Bremsung in der Folie. Die genaue Höhe des Maximums ist unsicher, besonders bei der Ne-Kurve ist der größte Ordinatenwert auch bei ganz nahe gelegenen Abszissen nicht wieder erreicht worden.

Die Zahlenwerte der He- und Ne-Kurven unterscheiden sich, abgesehen von den merkwürdigen Maximis, nicht wesentlich von denen der Protonen bzw. Deuteronenkurven von Koops. Dies gab zu der Vermutung Anlaß, daß die gemessene Ionisierung, statt von He und Ne, die vielleicht wegen ihrer kleineren Geschwindigkeit gar nicht durch das Häutchen gehen könnten, von Wasserstoffkanalstrahlen herrührt, die sich aus irgendwelchen Gasresten im Rohr bilden und daß die Maxima auf irgendwelchen Fehlern in der Apparatur beruhen. Aus diesem Grund wurde die ganze An-

ordnung von Herrn Jusuf noch einmal in folgender Weise durchgeprüft:

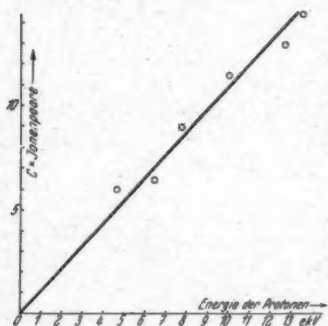


Abb. 5. Ionisation von  $H^+$  in  $H_2$ .

1. Es wurden die Koopschen Messungen mit der jetzt benützten Apparatur wiederholt. Die Messungen stimmten innerhalb der Meßfehler überein.

2. Es wurde die Ionisierung durch Protonen in  $H_2$  als Funktion der Teilchenenergie aufgenommen. Die Bremsverluste am Häutchen wurden dabei Messungen von Eckardt<sup>1)</sup> und Reusse<sup>2)</sup> entnommen. Da der

Energieverbrauch zur Bildung eines Ionenpaars im ganzen Bereich konstant ist, muß die Ionisierung eine lineare Funktion der Primär-energie sein. Diese Beziehung ist, wie Abb. 5 zeigt, gut erfüllt.

3. Es wurden nunmehr die Messungen von Fr. Meyer wiederholt. Die He- und Ne-Kurven konnten gut reproduziert werden. Nur war das Maximum etwas zu kleineren Magnetfeldern verschoben, was aber noch innerhalb der Fehlergrenze lag.

diese Bremsverluste aus den Reichweitenmessungen abzuschätzen, führte zu unbefriedigenden Ergebnissen, da die Apparatur sich dafür nicht eignete. Unter den in der Tabelle angegebenen Energien sind also die Energien vor dem Häutchen, d. h. vor der Bremsung zu verstehen.

1) A. Eckardt, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 401. 1930.

2) W. Reusse, Ann. d. Phys. [5] 15. S. 256. 1932.



4. Es wurden die Spektren der He- und Ne-Kanalstrahlen aufgenommen und mit solchen bekannten zugesetzten Wasserstoffgehalts verglichen. Es ergab sich eine Verunreinigung von höchstens 5% Wasserstoff, die aber nicht aus dem gut gereinigten zugeführten Gas stammte, sondern aus der Entladungsröhre frei wurde. Würde dieser Wasserstoffanteil allein die Ionisierung verursachen, müßte diese im gleichen Verhältnis kleiner sein als bei reinen Wasserstoffkanalstrahlen. Es war aber die bei He und Ne beobachtete Ionisierung größer als bei H, die Verunreinigung konnte also nur eine nebensächliche Rolle spielen.

Das eigentliche Ziel unserer Messungen ist der relative Unterschied der Ionisation in  $H_2$  und  $D_2$  beim Beschuß mit einem der beiden Edelgasionen. Die Realität dieses Unterschiedes steht aber trotz verhältnismäßig großer Meßgenauigkeit völlig außer Zweifel.

Wie bereits in der Einleitung angedeutet wurde, kann man unter Berücksichtigung der Erhaltung des Impulses neben der der Energie den maximalen Energieumsatz beim Stoß leicht berechnen.

Nach dem Vorgang von Koops ist in folgender Tabelle für die verschiedenen Fälle die theoretisch durchschnittlich übertragene Energie  $\bar{U}$  und der Unterschied  $H_2-D_2$  berechnet.

Tabelle 2

Stoßprozeß	$\bar{U}$	$\Delta \bar{U} (H_2-D_2)$	Stoßprozeß	$\bar{U}$	$\Delta \bar{U} (H_2-D_2)$
$H^+ \rightarrow H_2$	$\frac{8}{9} \frac{U}{2}$	$\approx \frac{1}{4} \frac{U}{2}$	$He^+ \rightarrow H_2$	$\frac{8}{9} \frac{U}{2}$	$-\frac{1}{9} \frac{U}{2}$
$H^+ \rightarrow D_2$	$\frac{16}{25} \frac{U}{2}$		$He^+ \rightarrow D_2$	$\frac{1}{2} \frac{U}{2}$	
$D^+ \rightarrow H_2$	$\frac{1}{2} \frac{U}{2}$	$\frac{1}{9} \frac{U}{2}$	$Ne \rightarrow H_2$	$\frac{1}{3} \frac{U}{2}$	$-\frac{2}{9} \frac{U}{2}$
$D^+ \rightarrow D_2$	$\frac{8}{9} \frac{U}{2}$		$Ne \rightarrow D_2$	$\frac{5}{9} \frac{U}{2}$	

$\bar{U}$ : Die übertragbare kinetische Energie.

$\Delta \bar{U}$ : Die Differenz der an  $H_2$  bzw.  $D_2$  durch dasselbe Geschöß übertragenen Energien.

$U$ : Energie der stoßenden Teilchen.

Bei Beschießung mit  $H^+$  und  $D^+$  ist das Vorzeichen von  $\Delta \bar{U}$  positiv, d. h. die an  $H_2$  übertragene Energie ist größer als die an  $D_2$  übertragene. Demnach ist die Ionisation in  $H_2$  kleiner zu erwarten als in  $D_2$ . Dies steht in Übereinstimmung mit den Resultaten von Koops. Anders ist es, wenn man zu schwereren Teilchen übergeht, z. B. zu Helium- und Neonteilchen. Nach Tab. 2

ist dann das Vorzeichen von  $\Delta \bar{U}$  negativ, d. h. die Ionisation in  $H_2$  sollte jetzt größer sein als die in  $D_2$ .

Dies ist aber gerade *nicht* der Fall: Wie aus den beiden Kurven für den Stoß von Helium- bzw. Neonkanalstrahlen mit den Wasserstoffisotopen eindeutig hervorgeht, ist die Ionisation genau so wie beim Beschuß mit Protonen und Deuteronen in  $D_2$  größer als in  $H_2$ .

Die Deutung des Ionisationsunterschiedes durch Impulsübertragung ist damit hinfällig. Es kann sich also nur um eine wirkliche Änderung des Wirkungsquerschnittes beim Übergang von  $H_2$  zu  $D_2$  handeln.

#### Zusammenfassung

Mit einer Kanalstrahlapparatur wurde der relative Unterschied der Gesamtionisation in  $H_2$  und  $D_2$  gemessen. Im Anschluß an R. Koops, a. a. O., der mit  $H^+$ - und  $D^+$ -Kanalstrahlen gearbeitet hatte, wurden die Versuche mit He- und Ne-Kanalstrahlen fortgesetzt. Der von Koops gefundene relative Ionisationsunterschied ließ sich in Übereinstimmung mit Energie- und Impulssatz durch Impulsübertragung an den gestoßenen Molekülrest deuten. Diese Deutung wurde nun weiter dadurch geprüft, daß He- und Ne-Kanalstrahlen in  $H_2$  und  $D_2$  geschossen wurden. Hierbei mußte, wenn der Unterschied wirklich durch Übertragung von Bewegungsgröße hervorgerufen worden wäre, in  $H_2$  eine größere Ionisation gemessen werden als in  $D_2$ . Dies ist aber nicht der Fall, vielmehr ist wiederum die Ionisation in  $D_2$  größer als in  $H_2$ . Es handelt sich also bei dem gefundenen Unterschied *nicht* um Impulsübertragung, sondern um wirkliche Differenzen des Wirkungsquerschnitts von  $H_2$  und  $D_2$ .

Die He- und Ne-Kurven zeigen ungefähr bei gleichem Impulse der stoßenden Partner ein eindeutiges Maximum, das in den  $H^+$ - und  $D^+$ -Kurven fehlt.

Göttingen, II. Physikalisches Institut, März 1942.

(Eingegangen 9. April 1942)

**Über die Ionisierung von Ortho- und Parawasserstoff durch Protonen- und Deuteronenkanalstrahlen<sup>1)</sup>**

Von M. Jusuf

(Mit 2 Abbildungen)

**Einleitung**

Bei Versuchen über die Ionisierung von  $H_2$  und  $D_2$  durch Kanalstrahlen fand R. Koops (vgl. vorangehende Arbeit), daß  $H^+$  bzw.  $D^+$  in  $D_2$  eine größere Ionisation hervorruft als in  $H_2$ . Diesen Unterschied deutete er dadurch, daß er neben Anregung, Ionisation und Dissoziation des gestoßenen Moleküls auch eine Impulsübertragung an dem gestoßenen Molekülrest annahm. In der vorangehenden Arbeit wurde gezeigt, daß diese Deutung nicht zulässig ist und daß der Ionisationsunterschied auf einer Änderung des Wirkungsquerschnittes beruht. Die nächste Frage ist die nach der Ursache des großen Unterschiedes im Stoßquerschnitt. Man kann dabei an folgendes denken: Beim Übergang von  $H_2$  zu  $D_2$  ändert man in Wirklichkeit zwei Parameter: Die Masse und den Spin (Elektronenspin gleich, Kernspin verschieden). Es lag also die Vermutung nahe, daß wegen der Erhaltungssätze der Gesamtspin bei den Ionisationsprozessen eine Rolle spielt. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung dieser Frage. Es werden Protonen und Deuteronen in Ortho- und Parawasserstoff geschossen.

Hinsichtlich der experimentellen Anordnung und der Meßmethode verweise ich auf die vorangehende Arbeit.

**Darstellung von Parawasserstoff**

Der zur Messung verwendete  $p-H_2$  wurde nach der Methode von Bonhoeffer und Harteck<sup>2)</sup> durch Absorption des gewöhnlichen Wasserstoffes in Aktivkohle bei Temperatur des flüssigen Wasserstoffes dargestellt. Abb. 1 zeigt die Apparatur.

Die Kohle wurde unter Hochvakuum mehrmals bis zu  $550^\circ C$  ausgeglüht und so von adsorbierten Gasen vollständig befreit. Darauf wurde reiner Elektrolytwasserstoff in die Apparatur eingeleitet. In

1) Auszug aus D 7.

2) L. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, Ztschr. f. phys. Chem. (B) 4. S. 113. 1929.

den Absorptionsgefäßen *a* werden eventuelle Verunreinigungen bei Temperatur der flüssigen Luft zurückgehalten. Der sehr reine Wasserstoff strömt dann in das eigentliche Umwandlungsgefäß *b*. Hier vollzieht sich unter katalytischer Einwirkung der Aktivkohle

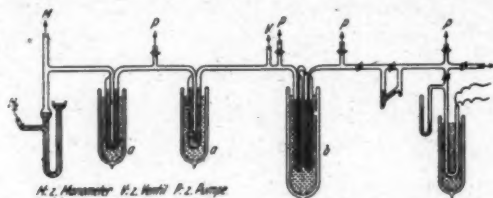


Abb. 1. Apparat zur Darstellung von p-H<sub>2</sub>.

bei Temperatur des flüssigen Wasserstoffes die Umwandlung des Orthowasserstoffes zu Parawasserstoff. Die Adsorption läuft unter Atmosphärendruck bis zur Sättigung.

#### Messung des p-H<sub>2</sub>-Gehaltes

Die Meßmethode beruht auf dem Unterschied der Wärmeleitfähigkeiten der beiden H<sub>2</sub>-Modifikationen. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit erfolgte nach der Schleiermacherschen Methode<sup>1)</sup>. Das Meßgefäß war ein sehr enges U-förmiges Glasrohr. Die Stromzuführungen waren durch einen Schliff eingeführt. An diesen war ein 10  $\mu$  starker Wollastondraht angelötet, der bis zu den Lötstellen abgeätzt war. Nach Eintauchen des Meßgefäßes in flüssige Luft wurde es mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt. Der Druck wurde mit Hilfe eines Kathetometers abgelesen und zwischen 35 und 40 mm genau eingestellt. Darauf wurde der Meßdraht auf etwa 180° abs. geheizt. Bei gleicher Stromstärke ist die sich einstellende Temperatur um so kleiner, je größer der Gehalt an Parawasserstoff ist. Der Widerstand wurde in einer Brückenordnung gemessen. Die Einstellung des Gleichgewichtes wurde messend verfolgt. Tab. 1 gibt diese Werte wieder.

Tabelle 1

Zeit in Min.	Widerstand	p-H <sub>2</sub> -Gehalt in %	Zeit in Min.	Widerstand	p-H <sub>2</sub> -Gehalt in %
0	126,30	25	20	119,24	—
5	122,04	—	25	119,25	—
10	120,03	—	30	119,24	—
15	119,78	—	60	119,24	—

1) Vgl. L. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, a. a. O.

Das Gleichgewicht stellte sich also nach etwa 20 Min. völlig ein. Dieser Gleichgewichtswasserstoff besteht nach der Theorie aus 99,7%  $p\text{-H}_2$ . Um die Zuverlässigkeit der Meßanordnung zu prüfen, wurde für verschiedene Konzentrationen der Widerstand gemessen. Diese als Funktion des  $p\text{-H}_2$ -Gehaltes aufgetragen, ergab eine gerade Linie, wie es sein sollte.

Da die Messungen erst etwa  $1\frac{1}{2}$  Monate nach der Herstellung des  $p\text{-H}_2$  vorgenommen werden konnten, hatte sich während dieser Zeit etwa 4% Parawasserstoff umgewandelt. Im Verlauf der Messungen betrug die weitere Umwandlung weniger als 2%. Der zur Messung verwendete Wasserstoff bestand also mit Sicherheit aus 94% Paramodifikation.

#### Ergebnisse und Diskussion der Kanalstrahlungsmessungen

Abb. 2 gibt den gemessenen prozentualen Unterschied in Ortho-<sup>1)</sup> und Parawasserstoff sowohl für Protonen- als auch Deuteronenbeschuß in Abhängigkeit vom Magnetfelde wieder.

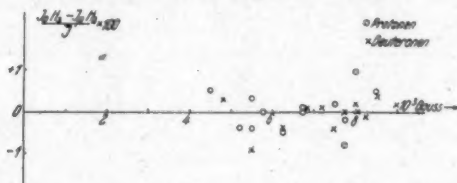


Abb. 2. Unterschied in der Gesamtionisation von  $\text{H}^+$  und  $\text{D}^+$  in  $o\text{-H}_2$  und  $p\text{-H}_2$

Während beim leichten und schweren Wasserstoff der relative Ionisationsunterschied im Bereich von 3–9000 Gauss 3–15% beträgt, ist zwischen Ortho- und Parawasserstoff *kein* Unterschied gefunden worden. Die Meßwerte schwanken sowohl bei Protonenbeschuß wie auch bei Deuteronenbeschuß zwischen –0,5 und +0,5%. Aus dem Unterschied der Ionisation durch Protonen und durch Deuteronen bei gleicher Energie des Teilchens läßt sich der Unterschied im Energieverbrauch bei gleicher Ionisation ermitteln. Es gilt nämlich, da die gebildete Ionenzahl der Energie proportional ist:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta U}{U}.$$

1) Hier und im weiteren ist unter Orthowasserstoff der Normalwasserstoff gemeint mit 75%  $o\text{-H}_2$ -Gehalt.

Die Tab. 2 enthält die gemessenen Werte und die daraus ermittelten Zahlen.

Die Spalte I enthält die Magnetfelder, in der Spalte II stehen die relativen Ionisationsunterschiede, in Prozenten ausgedrückt. Die Energie der Kanalstrahlteilchen vor dem Durchgang durch die Folie steht in der Spalte III, und die um die Bremsverluste im Häutchen korrigierte Energie in der Spalte IV. Die Spalte V enthält

Tabelle 2

Magnetfeld in Gauss	$\frac{I_{O-H_2} - I_{P-H_2}}{\bar{I}}$ in %	$U_0$ in ekV	$U$	$\Delta U$ in eV
Protonen				
4500	+0,5	6,526	4,046	+ 20
5200	-0,4	8,712	5,532	- 23
5500	+0,3	9,719	6,319	+ 16
5500	-0,4	9,719	6,319	- 25
5800	0,0	10,764	7,104	0
6250	-0,5	12,548	8,408	- 42
6750	0,0	14,680	10,280	0
6750	+0,1	14,680	10,280	+ 10
7500	+0,2	18,134	12,784	+ 20
7750	-0,8	19,361	13,741	-109
7750	-0,2	19,361	13,741	- 26
8000	+1,0	20,664	14,764	+120
8500	+0,5	23,229	16,729	+ 80
$\Delta U = -1 \text{ eV}$				
Deuteronen				
4800	+0,3	3,520	2,040	+ 6
5500	-0,9	4,860	2,920	- 26
6250	-0,4	6,274	3,894	- 15
6750	+0,1	7,340	4,620	+ 3
6750	+0,1	7,340	4,620	+ 3
7200	+0,1	8,366	5,266	+ 7
7500	-0,4	9,670	5,797	- 23
7750	0,0	9,680	6,300	0
8000	+0,2	10,322	6,832	+ 10
8000	0,0	10,322	6,832	0
8250	-0,1	10,976	7,246	- 8
8500	+0,4	11,615	7,785	+ 27
$\Delta U = 0 \text{ eV}$				

schließlich den Unterschied im Energieverbrauch bei gleicher Ionisierung in Ortho- und Parawasserstoff, der aus der oben angeführten Beziehung abgeleitet ist. Über die Energieverluste von Deuteronenkanalstrahlen liegen keine experimentellen Untersuchungen vor. Unter der Annahme, daß die Verluste von der Anfangsenergie und nicht von der Masse des Teilchens abhängen, wurden die Bremsverluste für Deuteronen genau so wie für Protonen aus den Messungen von Eckardt und Reusse berechnet.



Dem Kern des leichten Wasserstoffes kommt der Spin  $\frac{1}{2}$  und dem des schweren Wasserstoffes der Spin 1 zu. Der Normalwasserstoff besteht aus 75% Orthomodifikation mit dem Gesamtspin = 1 (parallel gestellte Kernmagnete) und 25% Paramodifikation mit der Kernspinsumme 0 (antiparallel gerichtete Kernmagnete). Der schwere Wasserstoff besteht dagegen im Normalzustand aus  $\frac{2}{3}$  Ortho- $D_2$  mit dem Gesamtdrehimpuls 2 und  $\frac{1}{3}$  Para- $D_2$  mit der Kernspinsumme 0. Beim Übergang von  $n-H_2$  (Normalwasserstoff) zu  $n-D_2$  erhöht sich für 67% der Moleküle der Gesamtkernspin um 1 (man geht vom Spin 1 zu 2 über) und für etwa 8% der Moleküle erniedrigt er sich um 1 (man geht vom Gesamtspin 1 zu 0 über).

Beim Übergang von 94% Parawasserstoff zum Normalwasserstoff erhöht sich für 69% der Moleküle der Gesamtkernspin um 1 (man geht vom Spin 0 zu 1 über). Die Zunahme des mechanischen Kernmomentes ist also von der gleichen Größenordnung wie beim Übergang von  $n-H_2$  zu  $n-D_2$ . Wäre der bei gleicher Energie gemessene Ionisationsunterschied in  $n-H_2$  und  $n-D_2$  durch den Unterschied im Kernspin hervorgerufen, so müßte sich beim Übergang von  $p-H_2$  zu  $n-H_2$  ein mindestens genau so großer Effekt feststellen lassen, und zwar müßte die Ionisation in  $o-H_2$  um 2–15% größer sein als in  $p-H_2$ . Ein Unterschied konnte aber, wie die Messungen zeigen, überhaupt nicht nachgewiesen werden. Für den mittleren Unterschied im Energieverbrauch bei gleicher Ionisierung in Ortho- und Parawasserstoff ergibt sich bei Deuteronen 0 eV und bei Protonen – 1 eV (vgl. Tab. 2, Spalte V). Innerhalb der Fehlergrenze der Apparatur kann man mit Sicherheit sagen, daß sowohl  $H^+$  für  $H^+$  wie auch für  $D^+$   $\Delta U = 0$  ist.

Durch die Messungen mit He- und Ne-Kanalstrahlen in  $H_2$  und  $D_2$  (vgl. die vorhergehende Arbeit) und mit  $H^+$ - und  $D^+$ -Kanalstrahlen in  $o-H_2$  und  $p-H_2$  gelangen wir also zu folgendem Ergebnis:

1. Die Deutung des gemessenen Ionisationsunterschiedes durch Impulsübertragung an gestoßenen Molekülen ist unhaltbar. Sonst müßte sich ja beim Stoß von He- und Ne-Teilchen mit  $H_2$ - und  $D_2$ -Molekülen das Vorzeichen des Effektes umkehren, was nicht beobachtet werden konnte. Es darf also gefolgert werden, daß die ionisierenden Stöße in der Mehrzahl „streifend“ erfolgen. Denn würden auch direkte gaskinetische Zusammenstöße ionisieren, so wäre eine gleichzeitige merkliche Impulsübertragung doch wohl sicher zu erwarten.

2. Der Spin der Stoßpartner übt auf Ionisationsprozesse keinen merklichen Einfluß aus.

Wir müssen uns nun fragen, in welcher Weise die Änderung der Masse einen Einfluß auf den Wirkungsquerschnitt haben kann. Beim Stoß von Elektronen mit Gasmolekülen, der wegen der Übersichtlichkeit des Mechanismus am weitesten experimentell untersucht und theoretisch erforscht ist, hat man den Wirkungsquerschnitt als einen im wesentlichen von der Elektronenhülle abhängigen Vorgang erkannt. Protonen und Deuteronen müßten sich eigentlich auch, da sie unzusammengesetzte Teilchen sind, in dieser Hinsicht wie Elektronen verhalten. Untersuchungen über eine eventuelle Massenabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes bei gleicher Elektronenhülle des gestoßenen Gasmoleküls liegen weder bei Elektronen noch bei Protonen und anderen Ionen vor. Der Wirkungsquerschnitt eines Gases gegenüber Elektronen bzw. Ionen setzt sich aus folgenden Teilen zusammen, deren möglicher Beitrag zu dem beobachteten Unterschied einzeln erörtert werden soll.

#### a) Streuung

Weitwinkelstreuung von Protonen in  $H_2$ , die uns am meisten interessieren würde, kommt selten vor, da ja nur zentrale Stöße eine große Ablenkung des Teilchens aus seiner Bahn bewirken könnten.

#### b) Umladungsquerschnitt

Versuche über die Beeinflussung des Umladungsquerschnittes durch die Masse des stoßenden Teilchens sind von F. Wolf<sup>1)</sup> ausgeführt worden. Er untersuchte unter sehr übersichtlichen Versuchsbedingungen den Durchgang von Protonen und Deuteronen kleinerer Geschwindigkeit in Argongas. Von etwa  $10\sqrt{\text{Volt}}$  an liegt die Umladungsquerschnittskurve für Deuteronen höher als die für Protonen. Gegen kleinere Geschwindigkeiten, im Gebiet der Anomalie, ist aber der Umladungsquerschnitt für Protonen größer als der für Deuteronen. Das Verhalten des Umladungsquerschnittes für dasselbe Geschoß bei Änderung der Masse des *gestoßenen* Teilchens, unter Beibehaltung seiner Hüllenbeschaffenheit, ist aber nicht untersucht worden. Nimmt man in  $D_2$  eine größere Umladewahrscheinlichkeit als in  $H_2$  gegenüber  $H^+$  und  $D^+$  an, was freilich erst noch zu begründen wäre, so läßt sich dadurch der gemessene Ionisationsunterschied einfach erklären. In  $D_2$  entstehen dann durch Umladung mehr neutrale Atome als in  $H_2$ . Die neuentstehenden neutralen Teilchen haben aber praktisch dieselbe kinetische Energie wie vor der Umladung. Da beim Stoß neutraler Partikeln mit

1) F. Wolf, Ann. d. Phys. [5] 28. S. 369. 1937.

Gasmolekülen die Einsatzpotentiale tiefer liegen und die Ionisierungsausbeute größer ist als beim Ionenstoß<sup>1)</sup>, so muß in  $D_2$  eine größere Ionisation zustande kommen als in  $H_2$ . Man darf allerdings dann keinen linearen Zusammenhang zwischen der Masse und der Umladungswahrscheinlichkeit annehmen, da ja sonst nicht zu verstehen wäre, warum Deuteronen einen größeren Unterschied hervorrufen als Protonen.

#### c) Ionisierungsquerschnitt

Eine andere Möglichkeit der Deutung liegt darin, daß man für schweren Wasserstoff einen größeren Ionisierungsquerschnitt annimmt als für leichten Wasserstoff. Da die Prozesse Ionisation, Anregung, Dissoziation usw. sich unabhängig voneinander abspielen können, kommt man dann zur folgenden Vorstellung: Die Teilchen mit der Energie unterhalb von 2 ekV laufen im schweren Wasserstoff eine bestimmte Strecke und sollen am Ende der Strecke ihre ganze Energie abgegeben haben. Diese Energie wurde verbraucht zur Ionisation, Anregung usw. Sie legen dann auch im leichten Wasserstoff dieselbe Strecke zurück. Auf dieser Strecke haben sie zwar eine gleiche Anzahl von Anregung und Dissoziation hervorgerufen wie im Deuterium, die Anzahl der von ihnen ionisierten Moleküle ist aber kleiner. Am Ende der Strecke haben sie infolgedessen noch eine Restenergie übrig. Auf der weiteren Bahn des Teilchens wird diese überschüssige Energie nicht allein zur Ionisation, sondern auch zur Anregung usw. verbraucht. So kommt es, daß das Teilchen auf seiner ganzen Bahn weniger ionisiert als in  $D_2$ , dafür aber mehr anregt und dissoziiert. Allerdings müßte dann, wenn man von Dissoziation absieht, die Zahl der Anregung in  $H_2$  größenordnungsmäßig um 10% größer sein als in  $D_2$ . Dies müßte sich aber in der Anregungsfunktion der beiden Wasserstoffisotope bemerkbar machen. Anregungsfunktionen sind aber für  $H_2$  und  $D_2$  in diesem Energiebereich wegen der sehr kleinen Lichtausbeute nicht gemessen worden.

Eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten erfordert neue Versuche.

#### Zusammenfassung

1. Im Zusammenhang mit dem Problem der Impulstübertragung bei Ionisierung von  $H_2$  und  $D_2$  durch Kanalstrahlen wurde die Frage untersucht, ob bei Ionisationsprozessen der Gesamtspin der beiden Systeme eine Rolle spielt. Es wurde  $H^+$  sowie  $D^+$  in

1) O. Beeck, Phys. Ztschr. 35. S. 46. 1934.

Normal- und Parawasserstoff geschossen, die Gesamtionisation in jedem Gase als Funktion der Geschoßenergie gemessen und miteinander verglichen. Es zeigte sich, daß die durch  $H^+$  bzw.  $D^+$  gleicher Energie in  $n-H_2$  und  $p-H_2$  gebildete Ionenzahl innerhalb der Fehlergrenze der Apparatur dieselbe war. Damit ist nachgewiesen, daß der Spin auf ionisierende Stoßprozesse keinen merklichen Einfluß ausübt.

2. Zur Deutung des von Koops gefundenen Ionisationsunterschiedes in  $H_2$  und  $D_2$  werden Unterschiede im Ionisations- und Umladungsquerschnitt versuchsweise diskutiert.

Vorliegende Arbeit wurde im II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Joos, bin ich für die Anregung und sein förderndes Interesse sowie Herrn Prof. Dr. W. Hanle für fortgesetzte hilfsbereite Anleitung und Unterstützung zu größtem Dank verpflichtet.

Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. A. Eucken und Herrn Dr. K. Schäfer für die Überlassung des flüssigen Wasserstoffes.

Göttingen, II. Physikalisches Institut, März 1942.

(Eingegangen 9. April 1942)

**Reflexion und Brechung von Kugelwellen;  
Effekte 2. Ordnung**

**Von H. Ott**

(Mit 6 Abbildungen)

**§ 1. Allgemeines**

In einer Reihe schöner Schlierenaufnahmen hat O. v. Schmidt<sup>1)</sup> gezeigt, daß die Reflexion von Kugelwellen an optisch dünneren Medien von einer bemerkenswerten Nebenwelle begleitet wird, die der Beobachtung bisher offensichtlich entgangen war. Diese Welle hat v. Schmidt mit dem Huyghensschen Prinzip als seitliche Abstrahlung des streifend gebrochenen, im dünneren Medium rascher laufenden Strahls erkannt und daher als „Kopfwelle“ dieses Strahls bezeichnet. Um Verwechslungen mit der Kopfwelle der Geschosse vorzubeugen, möchten wir dafür den Namen „Flankenwelle“ vorschlagen. Die Vermutung<sup>1), 2)</sup>, es könnten solche Flankenwellen an der Ionosphäre eine Rolle in der drahtlosen Telegraphie spielen, hat dem Problem der Nebenwellen stärkere Beachtung zugezogen.

Nach einer Bemerkung von Joos und Teltow<sup>3)</sup> sind die Schmidtschen Wellen in nuce bereits in der bekannten Arbeit Sommerfelds<sup>4)</sup>: „Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie“ enthalten, und zwar ist es gerade die Sommerfeldsche Aufspaltung des Felds in die Bestandteile  $Q_1 + Q_2$ , die uns durch das Schmidtsche Experiment greifbar vor Augen geführt wird. Da die genannte Arbeit sich jedoch auf die unmittelbare Umgebung der Grenzfläche beschränkt, vor allem aber eine Strahlenquelle in ganz spezieller Lage, nämlich in der Grenzfläche selbst voraussetzt, erlaubt sie noch keinen umfassenden Vergleich mit Schmidt<sup>5)</sup>. Die erforderliche Verallgemeinerung unter Einbeziehung des akustischen Falls ist daher das Ziel der vorliegenden Abhandlung, das sich allerdings nicht durch einfache Fortsetzung der Sommerfeldschen Rechnungen erreichen läßt. Es ist vielmehr

<sup>1)</sup> Die zahlreichen späteren Arbeiten anderer Autoren vernachlässigen die Flankenwelle vollkommen, hauptsächlich wohl deshalb, weil sie ein Effekt 2. Ordnung in  $1/R$  ist und bei der ausschließlich betrachteten Reflexion am leitenden Erdboden noch dazu eine unscheinbare inhomogene Welle wird.

notwendig, die Ansätze von Grund auf neu aufzustellen, und zwar in einer anderen komplexen Ebene, die zugleich den Vorteil bietet, daß sich in ihr die Aufspaltung in Haupt- und Nebenwellen durch eine besondere Führung des Integrationsweges zwangsläufiger als bei Sommerfeld zum Ausdruck bringen läßt.

Wie Joos<sup>3)</sup> gezeigt hat, können die Schmidtschen Wellen, obwohl es sich hierbei um recht kurze Impulse handelt, bereits unmittelbar am stationären Feld interpretiert werden. Es ist dies in erster Linie dem Wegfall der Dispersion in der Akustik zu verdanken, ein Umstand, unter dem die reflektierten Wellenflächen und Amplituden des stationären Felds — wie die folgende Rechnung zeigt — gar nicht oder nur wenig von der Frequenz abhängen. Anders dagegen in dispergierenden Medien (Elektrodynamik), wo wir daher für kurze Impulse mit einer erheblichen Änderung des am stationären Fall gewonnenen Bildes der Wellengruppen rechnen müssen (§ 7).

## § 2. Ansatz des Problems

Die Ebene  $z = 0$  (Abb. 1) sei Grenzfläche zweier Medien mit den Phasengeschwindigkeiten  $v_1$  und  $v_2$  bzw. den Brechungsindizes  $n_1$  und  $n_2$  ( $n_1$  sei reell). Vom Punkt  $L$  im Abstand  $h$  von der Grenzfläche

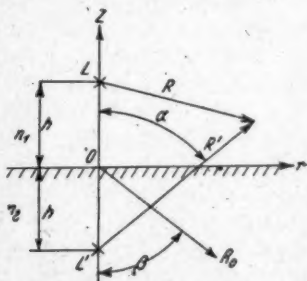


Abb. 1. Zur Bezeichnung der Abstände und Winkel

in den Zylinderkoordinaten  $r, \varphi, z$  dar [vgl. Weyl<sup>4)</sup>, Sommerfeld<sup>5)</sup>, Noether<sup>6)</sup>]:

$$(1) \quad \Pi_0 = \frac{e^{ikR}}{R} = \frac{ik}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty e^{ik(r \sin \varphi \cos(\varphi - \varphi') \pm (z-h) \cos \varphi)} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi.$$

(+Zeichen gilt für  $z > h$ , --Zeichen für  $z < h$ )

<sup>3)</sup>  $\nabla = \text{rot rot } \Pi$ ; diese Definition von  $\Pi$  weicht von der Sommerfeldschen Originalarbeit<sup>4)</sup> etwas ab, vgl. dazu Sommerfelds Referat in Frank-Mises<sup>7)</sup>.



Der Integrationsweg für  $\vartheta$  läuft in der komplexen Ebene  $\vartheta = \vartheta_1 + i\vartheta_2$  zunächst von 0 nach  $\frac{\pi}{2} - i\infty$  möglichst in der Nähe des Punktes  $\frac{\pi}{2}$  vorbei. Die  $\varphi$ -Integration in den Grenzen 0 und  $2\pi$  läßt sich sofort ausführen und ergibt unter dem Integral die Besselsche Funktion  $2\pi J_0(kr \sin \vartheta)$ . In Anlehnung an Sommerfeld<sup>1)</sup> zerlegen wir  $J_0$  in die Hankelschen Funktionen  $2J_0 = H_0^{-1} + H_0^2$ , vertauschen im so entstandenen zweiten Teilintegral  $\vartheta$  mit  $-\vartheta$  und fassen vermöge

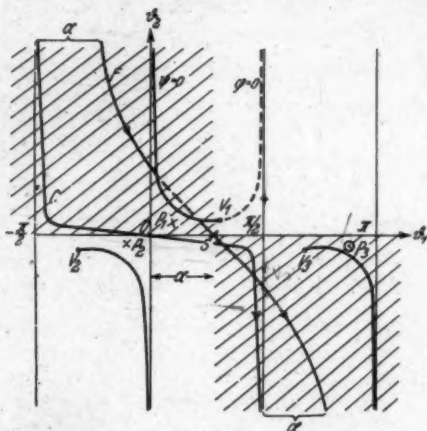


Abb. 2. Integration außerhalb der Totalreflexion

der Umlaufsrelation  $H_0^2(-x) = -H_0^1(x)$  die beiden Teilintegrale zu einem *einsigen* auf dem Wege  $C$  von  $-\frac{\pi}{2} + i\infty$  nach  $\frac{\pi}{2} - i\infty$  zusammen (Abb. 2):

$$(2) \quad \Pi_0 = \frac{ik}{2} \int_C H_0^1(r k \sin \vartheta) e^{\pm ik(z-h) \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta. \quad \left( \begin{array}{l} +: z > h \\ -: z < h \end{array} \right)$$

Reflektierte Welle  $\Pi_r$  und gebrochene  $\Pi_g$  setzen wir mit Amplituden  $f$  und  $g$  analog zu (1) an:

$$(3) \quad \Pi_r = \frac{ik}{2\pi} \iint e^{ik[r \sin \vartheta \cos(\varphi - \varphi') + (z - h_1) \cos \vartheta]} f(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi,$$

$$(4) \quad \Pi_g = \frac{ik}{2\pi} \iint e^{ik[h_2 \sin \vartheta \cos(\varphi - \varphi') - (z - h_2) \cos \vartheta]} g(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi.$$

Hierin ist  $k_2 = \frac{\omega}{v_2} = k n$  mit  $n = \frac{n_2}{n_1}$  bzw.  $\frac{v_1}{v_2}$ ;  $n$  darf auch komplex sein, muß dann aber wegen des Zeitfaktors  $-i\omega t$  positiven Imaginärteil besitzen, damit die gebrochene Welle in ihrer Fort-

schreitungsrichtung abklingt. Im folgenden wollen wir vorwiegend den Fall  $|n| < 1$  im Auge behalten, in welchem Totalreflexion eintritt.

Die Grenzbedingungen verlangen für  $z = 0$  die Stetigkeit von  $k^2 \Pi$  und  $\partial \Pi / \partial z$  bei Licht\*),  $\rho \Phi$  und  $\partial \Phi / \partial z$  bei Schall\*\*). ( $\rho$ : Dichte). Licht und Schall fassen wir mittels einer gemeinsamen Konstanten  $\gamma$  zusammen, die in der Optik den Wert  $\gamma = n^2$ , in der Akustik dagegen den Wert  $\gamma = \frac{\rho_1}{\rho_2}$  hat. Als Folge der Grenzbedingungen ergibt sich:

$$(5) \quad \begin{cases} k \sin \vartheta = k_2 \sin \vartheta_2, & k h \cos \vartheta = -k h_1 \cos \vartheta = k_2 h_2 \cos \vartheta_2; \\ 1 + f = \gamma g, & 1 - f = g \frac{k_2 \cos \vartheta_2}{k \cos \vartheta}. \end{cases}$$

Daraus die Fresnelschen Formeln:

$$(6) \quad g = \frac{2 \cos \vartheta}{\gamma \cos \vartheta + \sqrt{n^2 - \sin^2 \vartheta}}; \quad f = \frac{\gamma \cos \vartheta - \sqrt{n^2 - \sin^2 \vartheta}}{\gamma \cos \vartheta + \sqrt{n^2 - \sin^2 \vartheta}}.$$

Berücksichtigt man dies alles, so liefert die  $\varphi$ -Integration und die gleiche Umformung, die uns von (1) nach (2) führte, aus (3), (4):

$$(7) \quad \Pi_r = \frac{ik}{2} \int_0^{\pi} H_0^{(1)}(kr \sin \vartheta) e^{ik(z+h) \cos \vartheta} f \sin \vartheta d\vartheta, \quad (z > 0)$$

$$(8)^{***}) \quad \Pi_s = \frac{ik}{2} \int_0^{\pi} H_0^{(1)}(kr \sin \vartheta) e^{-ikz \sqrt{n^2 - \sin^2 \vartheta} + ikh \cos \vartheta} g \sin \vartheta d\vartheta. \quad (z < 0)$$

Als singuläre Punkte treten in (7), (8) im Periodenstreifen  $-\pi$  bis  $+\pi$  auf:

1. Zweiblättrige Verzweigungspunkte der Wurzel  $w = \sqrt{n^2 - \sin^2 \vartheta}$ , definiert durch  $\sin \vartheta = \pm n$ ; wegen  $\sin \vartheta = \sin(\pi - \vartheta)$  existieren deren vier:  $V_1, V_2, V_3$  und  $V_4$ . Da  $w$  positiven Imaginärteil besitzen muß, wenn (8) für große  $z = -|z|$  konvergieren soll, ist jenes Blatt der Riemannschen Fläche festgelegt, auf welchem der Integrationsweg  $C$  verläuft („oberes Blatt“). Im Gegensatz zu Noether<sup>9)</sup> müssen wir die Riemannsche Fläche der Wurzel  $w$  näher ins Auge fassen, weil die Verzweigungspunkte in dem uns besonders interessierenden Fall  $|n| < 1$  auf oder nahe der reellen Achse liegen. Wir ziehen daher Verzweigungsschnitte aus den Verzweigungspunkten  $V$  heraus

<sup>9)</sup> Vgl. dazu Anm. S. 444.

<sup>\*\*\*)</sup> Vgl. etwa Joos<sup>9)</sup>.

<sup>\*\*\*)</sup> Für  $h = 0$  resultieren aus (7), (8) die Sommerfeldschen Integrale, wenn man  $k \sin \vartheta = 1$  setzt. Die  $\lambda$ -Ebene ist für unsere Zwecke aber nicht so geeignet.

ins Unendliche längs jener Kurven, auf denen  $w$  reell wird. Quadriert man  $w = \varphi + i\psi$  und setzt  $n = |n|e^{i\varphi}$ , so findet man, daß entweder  $\varphi$  oder  $\psi$  längs der Kurve

$$(9) \quad 2|n|^2 \sin 2\nu - \sin 2\varphi_1 \sin 2\varphi_2 = 4\varphi\psi = 0$$

verschwindet. (9) zerfällt also in zwei Äste, von denen der eine ( $\psi = 0$ , in Abb. 2 stark ausgezogen) den gesuchten Verzweigungsschnitt darstellt, während der andere Ast ( $\varphi = 0$ , in Abb. 2 gestrichelt) erst für eine spätere Untersuchung gebraucht wird.

2. Vier Pole 1. Ordnung, in welchen der Nenner von  $f$  und  $g$  verschwindet. Sie sind gegeben durch die Gleichung  $\cos \vartheta_P = -\frac{w_P}{\gamma}$

mit der Lösung  $\sin \vartheta_P = \pm \sqrt{\frac{\gamma^2 - n^2}{\gamma^2 - 1}}$ ; ob sie auf dem oberen oder unteren Blatt liegen, darüber gibt uns der Wert  $w_P/\gamma$  in der erstgenannten Gleichung nähere Auskunft, da der Wurzelwert  $w_P$  im Pol, nämlich  $w_P = \sqrt{n^2 - \sin^2 \vartheta_P} = \pm \gamma \sqrt{\frac{n^2 - 1}{\gamma^2 - 1}}$  im oberen Blatt positiven Imaginärteil besitzt\*).

a) Akustik:  $n$  reell,  $\gamma = \frac{c_2}{c_1}$  reell. Für die Grenzflächen bei Schmidt (Xylol [1175 m/sec]–Wasser mit NaCl [1800 m/sec] bzw. Flüssigkeit–Festkörper\*\*) gilt  $n < 1$ ,  $\gamma > 1$ ; daher ist  $w_P$  und  $w_P/\gamma$  rein imaginär, und zwar positiv imaginär auf dem oberen Blatt, was zu folgender Lage der Pole führt:

Oberes Blatt ( $P_2$ ):  $\vartheta_1 = \frac{\pi}{2}$ ,  $\vartheta_2 > 0$ ; dazu der inverse Punkt  $-\vartheta_1, -\vartheta_2$ ;

Unteres Blatt ( $P_1$ ):  $\vartheta_1 = \frac{\pi}{2}$ ,  $\vartheta_2 < 0$ ; dazu der inverse Punkt  $-\vartheta_1, -\vartheta_2$ .

b) Optik und Elektrodynamik:  $n$  komplex,  $\gamma = n^2$ . Also wird (vgl. oben)  $w_P = \pm \frac{n^2}{\sqrt{1 + n^2}}$ . Setzt man  $n^2 = |n^2|e^{2i\mu}$ , wobei die

Einschränkung  $\nu < \frac{\pi}{2}$  für alle praktischen Fälle genügen dürfte, und weiter  $1 + n^2 = |1 + n^2|e^{2i\mu}$ , so ist wegen  $2\nu > 2\mu$  der Wurzelwert  $w_P = \pm |w_P|e^{i(2\nu - \mu)}$  im oberen Blatt mit positivem Vorzeichen zu nehmen und daher hat  $w_P/\gamma$  in den Polen des oberen Blatts die Form  $\frac{w_P}{\gamma} = \left| \frac{w_P}{n^2} \right| e^{-i\mu} \left( 0 \leq \mu < \frac{\pi}{2} \right)$ . Mit

$$\cos \vartheta = \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 - i \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2,$$

\* F. Noether\*) diskutiert die Lage der Pole mittels des Brewsterschen Gesetzes  $\tan \vartheta_P = \pm n$ , was für unsere Zwecke jedoch nicht ausreicht.

\*\*) In Strenge müssen wir Festkörper ausschließen, da wir nur mit Longitudinalwellen rechnen.

ergibt sich also folgende Lage der Pole:

$$\text{Oberes Blatt } (P_2): \frac{\pi}{2} \cong \vartheta_1 \cong \pi, \vartheta_2 \cong 0;$$

$$\text{Unteres Blatt } (P_1): 0 \cong \vartheta_1 \cong \frac{\pi}{2}, \vartheta_2 \cong 0.$$

Dazu noch die zwei inversen Punkte. Für  $|n| < 1$  sind diese Pole in Abb. 2 eingetragen, als Punkt im oberen Blatt, als Kreuz im unteren. Für spätere Zwecke müssen wir den Pol  $P_1$  (auf dem unteren Blatt) noch etwas genauer fixieren. Wir behaupten, daß  $P_1$ , wie in Abb. 2 angedeutet, stets zwischen der reellen Achse und der durch  $V_1$  gehenden Kurve (9) liegt. Der Beweis folgt sofort aus der Wurzel  $w = \varphi + i\psi$ , wenn wir beachten, daß  $\psi$  das Vorzeichen nur beim Überschreiten des Verzweigungsschnittes  $\psi = 0$ ,  $\varphi$  aber nur beim Überschreiten des anderen Astes  $\varphi = 0$  wechselt. Nun sind  $\varphi$  und  $\psi$  beide negativ im Nullpunkt des unteren Blatts\*) und bleiben negativ im ganzen Gebiet diesseits der Kurve (9). Mit diesem Vorzeichen stimmt aber nach vorigem gerade der Wert von  $w$  im Pol  $P_1$ , nämlich  $w_{P_1} = -|w_P| e^{i(2\gamma - \mu)}$  überein.

### § 3. Die reflektierte Welle II.

Wir fassen dieselbe zunächst nicht mit der Primärwelle zu einem einzigen Feld zusammen, sondern diskutieren sie für sich allein.

1. *Allgemeine Eigenschaft.* Aus der Form des Integrals (7) läßt sich ein allgemeiner, überraschender Schluß ziehen: Da  $z$  und  $h$  nur in der Verbindung  $z + h$  vorkommen, gehen die reflektierten Wellen für alle Werte von  $h$  durch einfache *Parallelverschiebung* auseinander hervor. Es genügt also, wenn man  $\Pi_r$  für eine Strahlenquelle in der Grenzfläche kennt; hebt man anschließend den Strahler um die Strecke  $h$  über die Grenzfläche, so versinkt  $\Pi_r$  um die gleiche Strecke unter die Grenzfläche, oder anders ausgedrückt: Für die reflektierte Welle hat man stets den gleichen Ausdruck aus dem jeweiligen Spiegelpunkt  $L'$  der Strahlenquelle heraus aufzutragen.

2. *Umformung.* Aus (7) läßt sich vermöge der Fresnelschen Formel  $f = -1 + \gamma g$  (5) ein Bestandteil abspalten, der nach Vergleich mit (2) ersichtlich eine vom Spiegelpunkt  $L'$  (vgl. Abb. 1) ausgehende Kugelwelle mit Phasenumkehr darstellt ( $R'$ : Fahrstrahl aus  $L'$ ):

$$(7a) \quad \Pi_r = -\frac{e^{ikR'}}{R'} + \frac{ik\gamma}{2} \int_0^\infty H_0^{(1)}(k\tau \sin \vartheta) e^{ik(z+h)} \cos \vartheta g \sin \vartheta d\vartheta.$$

\*) Dort hat  $w$  ja den Wert  $\pm n = \pm |n| e^{i\gamma}$ , dessen Imaginärteil auf dem unterem Blatt negativ sein muß.

Zur Abschätzung des Restintegrals drängt sich die Sattelpunktmethode auf. Wir führen zu diesem Zweck an Stelle  $r, z$  die Polarkoordinaten  $R, \alpha$  um den Spiegelpunkt  $L'$  ein (Abb. 1):  $r = R' \sin \alpha$ ,  $z + h = R' \cos \alpha$  und dürfen nun, wenn wir den speziellen Wert  $\alpha = 0$  ausschließen und den Integrationsweg ein wenig aus dem Nullpunkt  $\vartheta = 0$  herausziehen, für große  $kR'$  die Hankelsche Funktion durch ihren Näherungswert für großes Argument ersetzen:

$$(10) \quad H_0^{(1)}(x) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi x}} e^{i\left(x - \frac{\pi}{4}\right)}.$$

Der so entstehende Exponent

$$(11) \quad \begin{cases} ikr \sin \vartheta + ik(z+h) \cos \vartheta = i k R' \cos(\vartheta - \alpha) \\ = k R' \{\sin(\vartheta_1 - \alpha) \sin \vartheta_2 + i \cos(\vartheta_1 - \alpha) \cos \vartheta_2\} \end{cases}$$

hat negativen Realteil in den schraffierten Streifen der Abb. 2 ( $-\pi + \alpha < \vartheta_1 < \alpha$  oberhalb und  $\alpha < \vartheta_1 < \pi + \alpha$  unterhalb der reellen Achse). Als Sattelpunkt  $S$  der Exponentialfunktion ergibt sich, wie schon der Augenschein zeigt und die Rechnung bestätigt, der Punkt  $\vartheta_s = \alpha$  auf der reellen Achse. Die Falllinie (Paßstraße)  $F$ , nämlich die Linie  $\cos(\vartheta_1 - \alpha) \cos \vartheta_2 = 1$ , führt unter  $45^\circ$  über diesen Paß und endigt beiderseits im Unendlichen in den Punkten

$$\mp \left( \frac{\pi}{2} - i\infty \right) + \alpha.$$

Mit wachsendem Ausfallswinkel  $\alpha$  verschiebt sie sich parallel zu sich selbst.

3. *Integration diesseits des Grenzwinkels der Totalreflexion.* Solange der Verzweigungspunkt  $V_1$  von der Falllinie noch nicht eingefangen wird — der kritische Ausfallswinkel  $\alpha$  ist bei reellem  $n$  ersichtlich der Grenzwinkel  $\alpha_0 = \arcsin n$  der Totalreflexion —, läßt sich der Integrationsweg  $C$  in (7a) ohne weiteres in die Paßstraße verlegen. Vielleicht stößt man dabei auf den von  $V_1$  ausgehenden Verzweigungsschnitt  $\psi = 0$ , doch darf dieser unbedenklich unterfahren werden, d. h. man darf vorübergehend auch auf das untere Blatt übertreten (gestrichelter Weg in Abb. 2), da ein positiver Imaginärteil von  $\psi$  für die Konvergenz von (7a) nicht erforderlich ist<sup>\*)</sup>. Der Pol  $P_1$ , der zwar auf dem unteren Blatt, aber nach S. 448 stets vor dem Verzweigungsschnitt liegt, stört uns auf dem geschilderten Wege nicht.

Für große  $kR'$  zieht sich unser Integral laut (11) auf den Paß und seine nächste Umgebung zusammen. Indem wir dort  $g(\vartheta)$  mit

<sup>\*)</sup> Diese Wurzel tritt in (7a) ja nicht im Exponenten, sondern nur im Faktor  $g$  auf.



dem Paßwert  $g(\alpha)$  vor das Integral setzen, im verbleibenden Integral aber nicht die Näherungsformel (10), sondern die ursprüngliche Form (7a) benutzen ergibt sich sofort  $\gamma g(\alpha) \frac{e^{i k R'}}{R'}$  und für (7a) die Kugelwelle:

$$(12) \quad *) \Pi_r^K = -\frac{e^{i k R'}}{R'} + \gamma g(\alpha) \frac{e^{i k R'}}{R'} = f(\alpha) \frac{e^{i k R'}}{R'}.$$

Hierin sind die Glieder höherer Ordnung ( $1/R^2$ ) vernachlässigt, da sie im Winkelbereich  $\alpha < \alpha_0$  keine Rolle spielen (die Richtung  $\alpha = \alpha_0$  wollen wir ausschließen, da  $g$  dort nicht mehr „langsam“ veränderlich ist). Im übrigen ist das Ergebnis (12) so trivial, daß es für sich allein kaum den bisherigen Aufwand rechtfertigen würde. Stellt doch  $f(\alpha)$  nichts anderes dar, als die bekannte Fresnelsche Amplitude für die Reflexion einer ebenen Welle. Gewisses Interesse beansprucht jedoch die Interferenz mit der Primärwelle  $\Pi_0$ , worauf wir in Ziffer 5 zurückkommen.

4.  $\Pi_r$  jenseits des Grenzwinkels der Totalreflexion. Für  $\alpha > \alpha_0$  treten neue Gesichtspunkte auf, die für das Entstehen der Flankenwelle maßgebend sind. Will man wiederum den Integrationsweg von (7a) in die ganze Paßstraße verlegen — und wir wollen dies tun, um die vernachlässigten Integrationsbeiträge außerhalb des Sattelpunktes möglichst klein zu halten —, so bleibt man am Verzweigungspunkt  $V_1$  hängen. Oder anders ausgedrückt: von unserem alten Ausgangspunkt  $-\frac{\pi}{2} + i\infty$  führt jetzt kein direkter Zugang zum oberen Anfangspunkt  $-\frac{\pi}{2} + i\infty + \alpha$  der Paßstraße, da letztere auf dem unteren Blatt der Riemannschen Fläche beginnt (vgl. Abb. 3). Wir müssen irgendwie um den Punkt  $V_1$  herum\*\*) und schlagen dazu folgenden Weg ein: Von  $-\frac{\pi}{2} + i\infty$  auf dem oberen Blatt bis zum Verzweigungsschnitt bei  $i\infty$ , von da dem Verzweigungsschnitt entlang um  $V_1$  herum wieder nach  $i\infty$ . Von hier auf dem unteren Blatt zum Anfangspunkt  $-\frac{\pi}{2} + i\infty + \alpha$  der Paßstraße  $F$ , dann dieser entlang bei  $\vartheta = \alpha$  über den Paß nach  $\frac{\pi}{2} - i\infty + \alpha$  und zurück zum alten Endpunkt  $\frac{\pi}{2} - i\infty$ .

\*) Der Index  $K$  bedeutet „Kugelwelle“.

\*\*) Ein etwaiger Einwand, die Fallinie sei im weiteren Verlauf außerhalb des Passes nicht zwingend, vermag daran nichts zu ändern, da  $V_1$  für  $|\pi| < 1$  in der Nähe der reellen Achse liegt, wo der Integrand (7a) noch große Werte annehmen kann.



Zum Integral über den Paß ist jetzt noch das Zusatzintegral über den Verzweigungsschnitt aufgetreten<sup>\*)</sup>, dessen Berechnung wir auf den nächsten Paragraphen verschieben. Die Integration über die Paßstraße liefert genau wie vor-

hin  $\gamma g(\alpha) \frac{e^{ikR'}}{R'}$ , was wiederum zur Formel (12) führt. Da  $g(\alpha)$  aber für streifenden Ausfall verschwindet, werden dort die bisher vernachlässigten Glieder höherer Ordnung wichtig; wir finden sie, indem wir  $g(\vartheta)$  unter dem Integral (7a) um den jeweiligen Sattelpunkt  $\vartheta = \alpha \approx \frac{\pi}{2}$  entwickeln:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} g(\vartheta) &= g(\alpha) + g'(\alpha)t + g''(\alpha)\frac{t^2}{2}, \\ (t &= \vartheta - \alpha). \end{aligned} \right.$$

Der Integrationsbeitrag des ersten (konstanten) Glieds ist wiederum

$\gamma g(\alpha) \frac{e^{ikR'}}{R'}$ ; der Beitrag der anderen Glieder ist, wenn wir in (7a) jetzt die Näherungsformel (10) für

$H_0^1$  benutzen und den Exponenten (11) nach  $t$  entwickeln:

$$(14) \quad \frac{ik\gamma}{2} e^{-\frac{i\pi}{4} + ikR'} \int \sqrt{\frac{2 \sin \vartheta}{\pi k r}} e^{-\frac{ikR' t^2}{2}} \left( g' t + \frac{1}{2} g'' t^2 \right) dt.$$

Ersetzen wir noch unter der Wurzel  $\sin \vartheta$  durch  $\sin \alpha$ , was in der Nähe des Passes  $\alpha \approx \frac{\pi}{2}$  erlaubt ist, so liefert das lineare Glied  $t$  keinen Beitrag über den Sattelpunkt (der Integrand ist ungerade), das quadratische Glied  $t^2$  aber ergibt, nachdem  $t$  auf der Paßstraße in der Umgebung des Passes die Form  $t = \rho e^{-\frac{i\pi}{4}}$  mit reellem  $\rho$  hat:

$$(15) \quad \left\{ \begin{aligned} & -\frac{ik\gamma g''}{4} e^{ikR'} \sqrt{\frac{2}{\pi k R'}} \int_{\rho=-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{kR'}{2} \rho^2} \rho^2 d\rho \\ & + \frac{ik\gamma g''}{(kR')^2 \sqrt{\pi}} e^{ikR'} \int_{\xi=-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} \xi^2 d\xi. \end{aligned} \right.$$

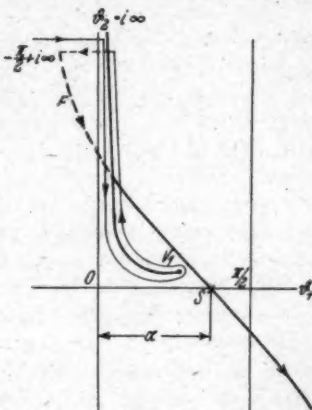


Abb. 3. Integrationsweg im Gebiet der Totalreflexion: Umweg um  $V_1$ . Wege auf dem unteren Blatt sind gestrichelt

<sup>\*)</sup> Jedoch wird keiner der Pole  $P$  vom Integrationsweg eingefangen (kein Residuum!).

Für große  $kR'$  nähert sich das letzte Integral bekanntlich rasch dem Wert  $\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$ , so daß man endlich für die Glieder höherer Ordnung erhält:

$$(16) \quad -\frac{i\gamma g''}{2kR'} \frac{e^{ikR'}}{R'}.$$

Für  $g''(\alpha)$  findet man in der Gegend  $\alpha \approx \frac{\pi}{2}$  leicht den Näherungswert

$$(17) \quad g''(\alpha) \approx \frac{4\gamma}{1-n^2} \left(1 + \frac{\gamma \cos \alpha}{\sqrt{n^2-1}}\right)^{-2} \approx \frac{4\gamma}{1-n^2}.$$

5. Anwendung auf die Schmidtschen Versuche. Bei den kurzen Impulsen Schmidts erscheint die reflektierte Welle, falls  $h$  nur groß genug ist, *getrennt* und *unabhängig* von der Primärwelle (vgl. Abb. 5 und die Schmidtschen Aufnahmen Nr. 7, 8 und 9). Also gilt für die reflektierte Kugelwelle, soweit sie sich von der Primärwelle bereits losgelöst hat, nach den beiden letzten Abschnitten der Ausdruck (12), dessen Amplitude  $f(\alpha)$  im Bereich der Totalreflexion den Betrag 1 hat, wie an den Aufnahmen deutlich zu erkennen ist.

In dem kleinen Gebiet nächst der Grenzfläche, das der reflektierte Impuls aber stets noch mit dem primären gemeinsam hat, müssen wir das Gesamtfeld

$$(18) \quad \Pi_1 = \Pi_0 + \Pi_1^K = \frac{e^{ikR}}{R} + \frac{e^{ikR'}}{R'} (-1 + \gamma g(\alpha))$$

zu Rate ziehen. Die Überschneidung von  $\Pi_0$  und  $\Pi_1^K$  führt hier zu Interferenzen, die im einzelnen von  $h$  abhängen und die uns nicht weiter beschäftigen sollen. Mit Annäherung der Schallquelle an die Grenzfläche wird das gemeinsame Interferenzgebiet größer, bis schließlich für  $h=0$  primärer und reflektierter Impuls im *ganzen* Raum zusammenfallen. In dieser Lage der Schallquelle ( $R \equiv R'$ ) vernichtet die Primärwelle gerade den Hauptteil der reflektierten Welle, der, wie man an (18) erkennt, entgegengesetzte Phase besitzt, und es bleibt als Gesamtausstrahlung der Rest

$$(19) \quad \Pi_1^K = \frac{e^{ikR}}{R} \gamma g(\alpha),$$

der für streifenden Ausfall verschwindet und dort durch die eben berechneten Glieder höherer Ordnung (16) zu ergänzen ist:

$$(20)^* \quad \Pi_1^K = \frac{e^{ikR}}{R} \left( \gamma g(\alpha) - \frac{i\gamma g''(\alpha)}{2kR} \right).$$

\* Diese mit dem zweiten Glied abgebrochene Entwicklung nach Potenzen  $1/kR$  versagt aber für mäßige  $kR$ , falls  $\gamma$  in der Akustik bzw.  $n$  in der Elektro-

Die Abschwächung, welche die Welle für  $h = 0$  nach (19), (20) gegen die Grenzfläche zu erleidet, ist an den Schmidtschen Aufnahmen Nr. 5 und 6 deutlich zu erkennen; der Unterschied gegen die vorhin erwähnten Aufnahmen Nr. 7, 8, 9 springt in die Augen.

Einen zu (20) ähnlichen Ausdruck hat für elektrische Wellen vor längerer Zeit schon Weyl<sup>1)</sup> gegeben; unmittelbar an der Grenzfläche mündet (20) natürlich in die Sommerfeldsche Formel (33a) ein. Beim Vergleich ist jedoch die andere Definition von  $\Pi$  zu beachten, vgl. dazu Anm. S. 444.

#### § 4. Die Flankenwelle

Wir wenden uns nun dem Integral längs des Verzweigungsschnitts zu (Abb. 3), das nach § 3, Ziffer 4 zusätzlich erst dann entsteht, wenn der Grenzwinkel  $\alpha_0$  der Totalreflexion überschritten wird. Durch Einführung der auf dem Verzweigungsschnitt reellen Variablen  $\pm \tau = \sqrt{n^2 - \sin^2 \vartheta}$  ( $+\tau$  auf dem einen,  $-\tau$  auf dem andern Ufer) erhält man für dieses Zusatzintegral aus (7a), da die übrigen Wege im Unendlichen entfallen:

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} \Pi_r^F &= i k \gamma \int_{\tau=-\infty}^{\tau=+\infty} H_0^{(1)}(k r \sqrt{n^2 - \tau^2}) e^{i k (x + y) V \sqrt{1 - n^2 + \tau^2}} \frac{\tau}{N} d\tau, \\ (N &= \tau + \gamma \sqrt{1 - n^2 + \tau^2}). \end{aligned} \right.$$

Zur Integration gehen wir in die komplexe Ebene  $\tau = \tau_1 + i \tau_2$  über. Hier haben wir vier Verzweigungspunkte  $T$  der Wurzeln

$$w_1 = \sqrt{n^2 - \tau^2} \quad \text{und} \quad w_2 = \sqrt{1 - n^2 + \tau^2}$$

an den Stellen  $\tau = \pm n^*$  und  $\tau = \pm i \sqrt{1 - n^2}$ . Die Vorzeichen von  $w_1$  und  $w_2$  bestimmen sich aus dem Integrationsweg um den Verzweigungsschnitt in der  $\vartheta$ -Ebene, auf dem  $w_1 = \sin \vartheta$  positiven Real- und Imaginärteil besitzt,  $w_2 = \cos \vartheta$  dagegen positiven Realteil und negativen Imaginärteil. Damit ist jenes der vier Blätter der Riemannschen Fläche festgelegt, in welchem unser Integrationsweg (21) verläuft („oberes Blatt“). Zur Veranschaulichung zeichnen

dynamik zu groß wird; gute Konvergenz ist dann nur gewährleistet, wenn die „numerische“ Entfernung

$$\varrho = \frac{kR}{2\gamma^2} (1 + \gamma^2 \cos^2 \alpha) \quad \text{bzw.} \quad \varrho = \frac{kR}{2|n|^2} |1 + n \cos \alpha|^2$$

groß gegen 1 ist (§ 5). Ähnliche Einschränkungen gelten auch für einen Teil der weiteren Formeln.

<sup>1)</sup> Diese sind zugleich singuläre Punkte von  $H_0^{(1)}$ ; wenn  $\kappa$  reell, führen wir daher den Integrationsweg auf einem kleinen Halbkreis um diese Punkte herum.



Von den Sattelpunkten  $\tau = 0$  und  $\tau = \pm \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}$  ist nur der erste für uns brauchbar, in dessen Umgebung die Entwicklung von (22) lautet:

$$(23) \quad kR(u + iv) = ikR \cos(\alpha - \vartheta_0) - i\tau^2 |q| e^{i\beta},$$

worin

$$\sin \vartheta_0 = n \text{ und } q = |q| e^{i\beta} = kR \frac{\sin(\alpha - \vartheta_0)}{2 \sin \vartheta_0 \cos \vartheta_0} = \frac{kr}{2 \sin \vartheta_0} (1 - \cotg \alpha \tg \vartheta_0)$$

bedeuten.

Man erkennt, daß die Fallinie  $v = \text{konst.}$  über den Paß unter der Neigung  $-\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\beta}{2}\right)$  gegen die reelle Achse läuft, also  $-\frac{\pi}{4}$ , wenn  $n$  reell ist. Im weiteren Verlauf biegt sie, wie eine elementare Rechnung zeigt, auf beiden Ästen unter Umgehung der Punkte  $T_1, T_2$  gegen die reelle Achse um, durchsetzt diese, sowie einen der Verzweigungsschnitte und strebt schließlich auf einem anderen Blatt („2. Blatt“, gestrichelter Weg in Abb. 4) mit der asymptotischen Neigung  $\alpha$  gegen die  $\tau_z$ -Achse ins Unendliche. Anfangs- und Endpunkt liegen also nicht mehr auf dem oberen Blatt, sind aber von  $\tau = \pm \infty$  aus direkt erreichbar\*).

Wir ziehen nun den Integrationsweg von (21) in die genannte Fallinie über den Paß  $\tau = 0$ ; der Pol  $P_2$  stört uns dabei nicht.  $N$  dürfen wir aber nicht als Konstante behandeln, da sonst das Integral wegen des ungeraden Integranden verschwinden würde. Also entwickeln wir:

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{N_0} + \frac{d}{d\tau} \left( \frac{1}{N} \right) \tau = \frac{1}{N_0} - \frac{\tau}{N_0^2}.$$

Berücksichtigt man dies alles, so liefert die Sattelpunktmethode aus (21):

$$II_r^F = -\frac{ik\gamma}{N_0^2} e^{ikR \cos(\alpha - \vartheta_0) - i\frac{\pi}{4}} \sqrt{\frac{2}{\pi k r n}} \int e^{-i\tau^2} \tau^2 d\tau$$

und endlich:

$$(24) \quad II_r^F = \frac{2in e^{ik(r \sin \vartheta_0 + (z+h) \cos \vartheta_0)}}{r^2 k (1 - n^2)^{1/2} (1 - \cotg \alpha \tg \vartheta_0)^{1/2}}, \quad (\sin \vartheta_0 = n).$$

Dies ist ersichtlich die von Schmidt beobachtete „Kopfwellen“, für die wir die Bezeichnung „Flankenwellen“ vorschlagen möchten. Für

\*) Im Unendlichen ist nach (22):  $u + iv = i(\pm i\tau \sin \alpha \pm \tau \cos \alpha)$ . Dies gibt nach Bestimmung der Wurzelvorzeichen (S. 453) z. B. für den 1. Quadranten des 2. Blatts (auf dem die Paßstraße ins Unendliche verläuft)

$$\bullet \quad u + iv = -(r_1 \sin \alpha + r_2 \cos \alpha) + i(r_1 \cos \alpha - r_2 \sin \alpha).$$





2. *Amplitude.* Als Effekt 2. Ordnung tritt die Flankenwelle mit zunehmendem  $kr$  sehr rasch gegen die sie begleitende Kugelwelle in den Hintergrund, außer wenn der Strahler in oder nahe der Grenzfläche liegt ( $kh \leq 1$ ), in welchem Fall auch die Kugelwelle (20) längs der Grenzfläche im Quadrat der Entfernung abnimmt\*). Sonach besteht wenig Aussicht, daß sich die Flankenwelle bei Licht im engeren Sinn beobachten läßt, da hierbei  $kh$  und  $kr$  praktisch immer äußerst groß gegen 1 sind. Für akustische Wellen liegen die Verhältnisse naturgemäß günstiger, wie ja auch die Experimente von Schmidt zeigen. Allerdings scheint die Flankenwelle bei Schmidt etwas stärker auszufallen, als der vorliegenden Theorie entspricht; vermutlich hat man es dort mit Riemannschen Wellen zu tun, was die Flankenwelle möglicherweise begünstigen könnte.

Längs der Wellenfront ist die Amplitude der Flankenwelle (24) nicht konstant, sondern nimmt infolge des Nenners  $(1 - \cotg \alpha \tg \vartheta_0)^{1/2}$  von der Grenzfläche ab erst langsam, dann schneller zu, ganz im Einklang mit den Aufnahmen 5, 6 und 8 bei Schmidt. Die Unendlichkeitsstelle  $\alpha = \vartheta_0 = \alpha_0$  (bei reellem  $n < 1$ ) ist ein kleiner Schönheitsfehler unserer Formel, verursacht durch das Versagen der Entwicklung (23), die für  $q = 0$  zu höheren Potenzen vorgetrieben werden müßte. Die unmittelbare Umgebung des Strahls  $\alpha = \alpha_0$  scheidet also für die Diskussion des Amplitudenanstiegs aus.

3. *Reflexion am dichteren Medium.* Für  $n > 1$  sehen die Abb. 2 und 3 etwas anders aus, da die Verzweigungspunkte  $V_1$  und  $V_3$  nun in der Nähe bzw. für reelles  $n$  auf der Geraden  $\pi/2$  liegen. Von der Paßstraße wird jetzt  $V_3$  eingefangen, bei reellem  $n$  vom Ausfallwinkel  $\alpha_0 = \arcsin \frac{1}{n}$  ab, wie man leicht findet. Der Umweg um  $V_3$  führt wiederum zur Formel (24), die aber jetzt eine inhomogene Welle darstellt, deren Wellenfront senkrecht zur Grenzfläche steht und mit der Phasengeschwindigkeit  $c_2$  weiterreilt („Flankenschutz“ der im 2. Medium langsamer laufenden Welle  $\Pi_2^K$ , vgl. Abb. 6a). Die Welle existiert auch hier nur in einem begrenzten Winkelraum, nämlich zwischen der Grenzfläche und dem Strahl  $\alpha_0$ ; dort endet sie in der reflektierten Kugelwelle, doch wird man sie

\*) Damit erledigt sich wohl auch die Vermutung Burkards\*), daß einer an der Ionosphäre ausgelösten Flankenwelle besondere Bedeutung bei der Ausbreitung elektrischer Kurzwellen zukomme, zudem der Übergang zur Ionosphäre gewiß nicht als scharfe Grenzfläche idealisiert werden kann. Die von Schmidt\*) an geschichteten Medien beobachteten Flankenwellen sind kein Einwand, denn hierbei handelt es sich nicht um die Reflexion einer von außen auf die Übergangsschicht einfallenden Kugelwelle.

wegen der starken Dämpfung  $e^{-k(z+h)\sqrt{n^2-1}}$  kaum bis in jene Gegend verfolgen können.

### § 5. Die Frage der Oberflächenwellen

Bei unserer Führung des Integrationsweges werden die Pole von  $f$  und  $g$  nicht eingeschlossen, sie geben daher, entgegen der ersten Arbeit Sommerfelds<sup>\*)</sup>, auch keinen Anlaß zu Zenneckschen Oberflächenwellen (= Residuum im Pol). Eine Schwierigkeit tritt jedoch mit wachsendem Dichteverhältnis  $\gamma$ , bzw. wachsender Leitfähigkeit ( $n$ ) für die tangentielle Ausstrahlung  $\alpha \approx \frac{\pi}{2}$  ein, da nun der Pol  $P_2$  dem Punkt  $\pi/2$  naht und den Konvergenzradius  $l = |\vartheta_P - \alpha|$  der Entwicklung (13) einengt. Sobald  $l$  vergleichbar mit  $\sqrt{\frac{2}{kR}}$  wird, versagt die Sattelpunktmethode (14) und mit ihr die Reihe (20) (die dort zur Abschätzung erwähnte numerische Entfernung  $q$ , die für  $\alpha = \frac{\pi}{2}$  in die Sommerfeldsche übergeht, ist  $\frac{1}{2}kR^2$ ). Ein näheres Eingehen auf dieses Problem erübrigt sich, da es für die Schmidtschen Versuche keine Rolle spielt und für elektrische Wellen bereits gelöst ist [Weyl<sup>1)</sup>, Sommerfeld<sup>2)</sup>]. Doch ist in diesem Zusammenhang folgende Bemerkung vielleicht nicht überflüssig: Man hat den fraglichen Beitrag des Pols  $P_2$  zur Ausstrahlung, der offensichtlich eine Art Oberflächeneffekt darstellt, im Interesse der Anschaulichkeit vielfach mit Zenneckschen Oberflächenwellen identifiziert unter Berufung auf den naheliegenden Gedanken, es könnten solche Wellen unter der Strahlung eines Senders enthalten sein, da ihnen ja auch eine *selbständige* physikalische Existenz zukommt. Daß sich mathematisch ein solcher Wellenterm aus der Gesamtstrahlung abspalten läßt, wurde indessen bekanntlich des öfteren bestritten und wir können hinzufügen, daß im akustischen Fall eine derartige Abspaltung völlig abwegig wäre: In der Akustik sind nämlich selbständige Oberflächenwellen gar nicht möglich, auch nicht bei komplexem  $n$ <sup>\*\*)</sup>; etwaige Oberflächeneffekte sind hier stets untrennbar mit der sie begleitenden Raumwelle verbunden.

### § 6. Die gebrochene Welle

Mittels  $\sin \vartheta = n \sin \xi$  transformieren wir (8) um auf die Variable  $\xi = \xi_1 + i\xi_2$ :

$$(25) \quad \begin{cases} \Pi_\gamma = \frac{ikn}{2} \int_{C'} H_0^{(1)}(kn r \sin \xi) e^{-iknz \cos \xi + ikh\sqrt{1-n^2 \sin^2 \xi}} p(\xi) \sin \xi d\xi, \\ p(\xi) = \frac{2n \cos \xi}{n \cos \xi + \gamma \sqrt{1-n^2 \sin^2 \xi}}. \end{cases}$$

<sup>\*)</sup> Vgl. jedoch die Darstellung Sommerfelds in Frank-Mises<sup>3)</sup>.

<sup>\*\*)</sup> Dies hängt mit der in der Akustik stets reellen Konstanten  $\gamma$  zusammen, die eine vernünftige Erfüllung der Grenzbedingungen mit nur zwei Wellen vereitelt.

Die Verhältnisse in der  $\xi$ -Ebene liegen ähnlich zur  $\vartheta$ -Ebene, weshalb wir uns kurz fassen können. Der Weg  $C'$  läuft über  $\xi = 0$ , endigt aber jetzt in  $\xi = \mp \left( \frac{\pi}{2} - \nu - i\infty \right)$ . Bei der Umrechnung von (8) beachte man: aus  $\sqrt{n^2 - \sin^2 \vartheta}$  wird  $+n \cos \xi$  mit positivem Vorzeichen, da die Wurzel auf  $C$  positiven Imaginärteil besitzt, desgleichen  $n \cos \xi$  auf  $C'$ ; in  $\cos \vartheta = \pm \sqrt{1 - n^2 \sin^2 \xi}$  ist die Wurzel, entsprechend dem Wert von  $\cos \vartheta$  auf dem Weg  $C$ , mit positivem Imaginärteil zu nehmen, womit das „obere“ Blatt der  $\xi$ -Ebene festgelegt ist, auf dem der Weg  $C'$  verläuft [Verzweigungsschnitte:  $\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \xi} = \text{reell}$ ].

Über den Integranden gibt uns der Exponent Aufschluß, den man mit  $r = R_0 \sin \beta$ ,  $-s = R_0 \cos \beta$  ( $\beta$ : Brechungswinkel, Abb. 1) und mit (10) für große  $kR_0$  erhält, nämlich

$$(26) \quad i k n R_0 \cos(\xi - \beta) + i k h \sqrt{1 - n^2 \sin^2 \xi}.$$

Bis auf nicht interessierende Faktoren benimmt sich der Realteil desselben für große positive  $\xi$ , wie  $R_0 \sin(\xi_1 - \nu - \beta) \mp h \sin|\xi_1 - \nu|$  für negative  $\xi$ , wie  $-R_0 \sin(\xi_1 + \nu - \beta) \mp h \sin|\xi_1 + \nu|$ , wobei sich die beiden Vorzeichen von  $h$  auf das obere (untere) Blatt beziehen.

1. *Strahler in der Grenzfläche ( $h = 0$ ).* Für diesen Fall können die Wellen im 2. Medium natürlich direkt aus (19), (20) und (24) durch Vertauschung der Indizes 1, 2 (also  $n \rightarrow \frac{1}{n}$ ,  $k \rightarrow kn$ ,  $\gamma \rightarrow \frac{1}{\gamma}$ ) abgeleitet werden. Trotzdem müssen wir auf die Integration dieses Falles in der  $\xi$ -Ebene etwas eingehen, da wir daran den Fall  $h \neq 0$  anschließen wollen.

a) Die Kugelwelle. Für  $h = 0$  hat man, je kleiner  $\nu$ , desto vollkommener die Analogie zu § 3: Ein Paß bei  $\xi = \beta$  und eine Fallinie mit den Endpunkten  $\mp \left( \frac{\pi}{2} - \nu - i\infty \right) + \beta$ , die sich mit wachsendem  $\beta$  parallel verschiebt. Das Integral über den Paß ist mit § 3 sofort angebar:

$$(27) \quad \Pi_v^K = \frac{e^{i k n R_0}}{R_0} p(\beta),$$

\*) Die Verzweigungspunkte  $V_1$  bzw.  $V_2$  liegen im Gebiet

$$\xi_1 > \frac{\pi}{2}, \quad \xi_2 > 0 \quad \text{bzw.} \quad \xi_1 < \frac{\pi}{2}, \quad \xi_2 < 0.$$

Der Verzweigungsschnitt aus  $V_1$  läuft zum Nullpunkt und von da nach  $\nu + i\infty$ .

worin  $p$  für  $\beta \approx \frac{\pi}{2}$  durch  $p(\beta) = \frac{i p''(\beta)}{2 k n R_0}$  zu ersetzen ist. [ $p(\beta)$  ist aber nicht die auf den Brechungswinkel umgerechnete Amplitude  $g(\alpha)$ ].

Die Richtcharakteristik\*) einer z. B. auf der Grenzfläche Wasser-Luft liegenden Schallquelle ( $\gamma \approx 800$ ,  $n \approx \frac{2}{9}$ ) nimmt nach (27), (25) für den Unterwasserschall die einfache Form  $p = \frac{2 n \cos \beta}{\gamma}$  an und verschwindet tangential zur Grenzfläche praktisch völlig wegen der Kleinheit von

$$p''\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{4 n^3}{\gamma^2 (n^2 - 1)}.$$

Anders der Überwasserschall (20): Dort ist  $\gamma g(\alpha)$  in allen Richtungen nahezu konstant gleich 2; erst unmittelbar an der Grenzfläche ( $\gamma \cos \alpha < n$ ) beginnt ein Abfall zu Null, der aber in mäßigen Entfernungen durch den Anstieg des Glieds 2. Ordnung zum Teil wieder kompensiert wird, vgl. dazu Anm. zu Gl. (20), sowie § 5.

b) Die Flankenwelle. Vom Brechungswinkel  $\beta_0$  ab (für reelles  $n$  definiert durch  $\sin \beta_0 = n$  bzw.  $\sin \beta'_0 = \frac{1}{n}$ , je nachdem  $n \leq 1$ ) fängt die Paßstraße den Verzweigungspunkt  $V_3$  ein, den wir ähnlich zu Abb. 3 auf dem im Punkt  $v + i\infty$  endigenden Verzweigungsschnitt\*\*) umgehen. Dieser Umweg ist zulässig im Hinblick auf den Realteil von (26) im Unendlichen. Mit  $\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \xi} = x$  erhält man dann aus (25), (26) das Zusatzintegral

$$(28) \quad \left\{ \begin{aligned} & i k e^{-\frac{i\pi}{4}} \int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{\frac{2}{\pi k r \sqrt{1-x^2}}} e^{i k r \sqrt{1-x^2} - i k z \sqrt{n^2-1+x^2}} \frac{x dx}{M}, \\ & M = \gamma x + \sqrt{n^2 - 1 + x^2}, \end{aligned} \right.$$

worin die Wurzelvorzeichen wie in § 4 zu bestimmen sind. Durch Integration über den Paß  $x = 0$  folgt daraus als Seitenstück zu (24) die homogene oder inhomogene ( $n \geq 1$ ) Flankenwelle

$$(29) \quad \Pi_I^F = - \frac{2 i \gamma e^{i k r + k z \sqrt{1-n^2}}}{k r^3 (1-n^2) \left(1 + \frac{i \cot \beta}{\sqrt{1-n^2}}\right)^{1/2}}.$$

\*) Für das Geschwindigkeitspotential  $\Phi$ .

\*\*) Dieser läuft allerdings über den Nullpunkt, in dem (26) nicht gilt, in dessen verschwindet dort der Integrand sowieso.





b) Die Flankenwelle. Gemäß dem Realteil von (26) im Unendlichen des oberen und unteren Blatts bleibt der Umweg um den Verzweigungspunkt nach Art der Abb. 3 auch jetzt noch gangbar. Wie früher führt er zum Integral (28), in dessen Exponenten aber nun der Summand  $+ikhx$  zu ergänzen ist, der eine Verlagerung des Passes aus dem Punkt  $x=0$  in den Punkt\*)

$$x_s = \frac{h}{r} \left( 1 - \frac{\cotg \beta}{\sqrt{n^2 - 1}} \right)^{-1}$$

bedingt. Diese Paßverlagerung, die wir in der Form  $x_s = \sin \left( \frac{\pi}{2} - a \right)$  schreiben wollen, hat zur Folge, daß nun die erste Näherung des

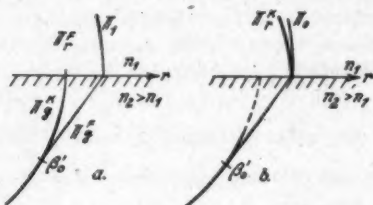


Abb. 6. Brechung am optisch dichteren Medium.  
a)  $kh = 0$ ; b)  $kh \neq 0$ , aber von mäßiger Größe

Integrals über den Paß nicht mehr verschwindet (vgl. S. 455), sondern den Beitrag

$$(31) \quad H_g^F = \frac{2kh \sin a e^{ik(r \sin a - z \sqrt{n^2 - \sin^2 a}) + ikh \cos a}}{kr^2 (\gamma \cos a + \sqrt{n^2 - \sin^2 a}) \left( 1 - \frac{z}{r \sqrt{n^2 - 1}} \right)^{1/2}}$$

liefert, der mit wachsendem  $kh$  ersichtlich gegenüber (29) dominiert. Erinnern wir uns nun, daß diese, für  $n > 1$  homogene Welle von der Kugelwelle (30) abzweigt, gerade dort, wo deren exponentielle Dämpfung einsetzt, so rundet sich das Bild beider Wellen zu einem Ganzen: Wir erkennen, daß sich die verzweigte Wellenfront des Falles  $h = 0$  (Abb. 6 a) mit wachsendem  $kh$  rasch zurückbildet, indem die Kugelwelle  $H_g^K$  (30) nach Überschreiten der Verzweigungsstelle  $\beta = \beta_0'$  gedämpft absinkt, die Flankenwelle  $H_g^F$  (31) aber den Hauptteil der gebrochenen Intensität übernimmt und so als direkte Fortsetzung der verschwundenen Kugelwelle erscheint (Abb. 6 b). Auf diese Weise formiert sich eine einheitliche Wellenfront, wie man sie für

\*) Vgl. Anm. \*\*) S. 461.



große  $kh$  nach der Strahlenoptik erwartet. Daß mit der Umgestaltung der Wellenflächen auch eine Intensitätsänderung Hand in Hand geht, derart, daß die Amplitude der gebrochenen Welle längs der Grenzfläche dem zu erwartenden Fresnelschen Wert  $g(\alpha)$  zustrebt, soll zum Abschluß noch gezeigt werden. Sieht man nämlich ein auf die Grenzfläche im Punkt  $r$  auftreffendes primäres Strahlenbündel als ebene Welle an (Einfallswinkel:  $\alpha = \frac{\pi}{2} - \frac{h}{r}$ ), so folgt daraus mit Snellius und Fresnel für die gebrochene Welle:

$$\frac{g(\alpha)}{R} e^{ik(r \sin \alpha - z \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}) + ikh \cos \alpha} = \frac{2 \sin \alpha}{r} \cdot \frac{\cos \alpha}{r \cos \alpha + \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}} e^{i \dots},$$

womit (31) nächst der Grenzfläche völlig übereinstimmt, da die dort definierte Größe  $a \approx \frac{\pi}{2} - x$ , gleich unserem Einfallswinkel  $\alpha$  und somit  $\frac{h}{r} \approx \cos \alpha$  wird. (Für  $n < 1$  haben wir natürlich die bekannte inhomogene Welle der Totalreflexion vor uns,  $\Pi_g^F$  in Abb. 5.)

#### § 7. Reflexion kurzer Impulse

Für dispersionsfreie Medien können wir uns mit den Bemerkungen in der Einleitung begnügen. Da die Flankenwellen aber mit der Reflexion drahtloser Signale an der Ionosphäre in Beziehung gebracht wurden<sup>1), 2)</sup>, soll der Einfluß der Dispersion auf kurze Impulse etwas näher untersucht werden.

Bauen wir einen Primärimpuls aus den stationären Kugelwellen zusammen, wobei die spektrale Amplitude  $G(\omega)$  ein (flaches) Maximum für  $\omega = \omega_0$  haben möge:

$$(32) \quad \Pi_0 = \frac{1}{2\Delta} \int_{\omega_0 - \Delta}^{\omega_0 + \Delta} G(\omega) \Pi_0 d\omega,$$

so lauten die reflektierten und gebrochenen Impulse:

$$(33) \quad \Pi_{r,g} = \frac{1}{2\Delta} \int_{\omega_0 - \Delta}^{\omega_0 + \Delta} G(\omega) \Pi_{r,g} d\omega.$$

Zerlegt man die stationäre Welle in einen Amplituden- und Phasenfaktor  $\Pi = C(\omega) e^{i\varphi(\omega)}$  und entwickelt  $\varphi$  um den Schwerpunkt  $\omega_0$  des Wellenpakets, so ergibt sich näherungsweise:

$$(34) \quad \Pi' = \frac{e^{i\varphi_0}}{2\Delta} \int_{-A}^{+A} G(\omega_0 + \eta) C(\omega_0 + \eta) e^{iK\eta} d\eta \quad \text{mit} \quad K = \left( \frac{d\varphi}{d\omega} \right)_{\omega = \omega_0}$$

Ein solches Fourierintegral hat bekanntlich ein Maximum für  $K = 0$  und fällt beiderseits desselben ungefähr wie  $\frac{\sin K \Delta}{K}$  ab.  $K = \left(\frac{d\varphi}{d\omega}\right)_0 = 0$  gibt also die Gruppenfront, die nicht notwendig parallel zur Wellenfront  $\varphi_0 = \text{konst.}$  des stationären Falles liegt.

In Medien ohne Dispersion sind die Ergebnisse trivial. Die Phase  $\varphi$  ist hier homogen linear in  $\omega$ , somit  $\omega \frac{d\varphi}{d\omega} = \varphi$ : die Gruppenfront fällt mit der Wellenfront zusammen und breitet sich mit der Phasengeschwindigkeit aus.

Für Medien mit Dispersion sollen die Kugelwellen  $\Pi_{r,g}^K$  (12), (27) und die Flankenwelle  $\Pi_r^F$  (24) näher untersucht werden.

Bei den Kugelwellen hat  $\varphi$  die Form  $-\omega t + kR$  bzw.  $-\omega t + knR$ . Die Gruppenfront  $-t + R\left(\frac{dk}{d\omega}\right)_0 = 0$  stellt daher, wie zu erwarten, eine Kugelfläche dar\*) und für die Gruppengeschwindigkeit  $\dot{R} = g$  findet man die wohlbekannte Formel

$$(35) \quad \begin{cases} \frac{1}{g_1} = \left(\frac{dk}{d\omega}\right)_0 & \text{im ersten Medium,} \\ \frac{1}{g_1} = \frac{d}{d\omega}(kn)_0 & \text{im zweiten Medium.} \end{cases}$$

Einschneidender als die Kugelwelle kann die Flankenwelle durch Dispersion verändert werden. In (24) haben wir, wenn  $n$  reell und  $< 1$ , die Phase  $\varphi = -\omega t + rkn + zk\sqrt{1-n^2}$  (wir setzen  $h$  gleich Null). Für die Gruppenfront  $\left(\frac{d\varphi}{d\omega}\right)_0 = 0$  folgt hieraus mit den Substitutionen

$$(36) \quad \frac{d}{d\omega}(kn)_0 = \frac{\sin \alpha^*}{g^*}, \quad \frac{d}{d\omega}(k\sqrt{1-n^2})_0 = \frac{\cos \alpha^*}{g^*}$$

die Normalform

$$(37) \quad r \sin \alpha^* + z \cos \alpha^* = g^* t.$$

Die Gruppenfront behält also den Charakter einer Geraden\*) bei, jedoch von geänderter Neigung  $\alpha^*$ . Senkrecht zur Front schiebt sie sich mit der Geschwindigkeit  $g^*$  weiter, aber  $g^*$  ist nicht die eigentliche Ausbreitungsgeschwindigkeit: denn die Gruppe bleibt stets längs des Strahls  $\alpha_0$  (Abb. 5) mit der Kugelwelle in Kontakt, ihre wirkliche Ausbreitung erfolgt also in Richtung dieses Strahls, *schief*

\*) Von einer Amplitudenänderung, die wegen der Frequenzabhängigkeit der Amplitude  $C(\omega)$  der stationären Welle allenfalls Platz greift, sei abgesehen.

zu ihrer Front, mit der Geschwindigkeit  $g_1$ . In der Tat ist dann die Komponente  $g_1 \cos(\alpha^* - \alpha_0)$  senkrecht zur Front gleich  $g^*$ , da  $\cos(\alpha^* - \alpha_0)$  wegen  $\sin \alpha_0 = n$  und (36), (35) den Wert

$$\begin{aligned} \cos \alpha_0 \cos \alpha^* + \sin \alpha_0 \sin \alpha^* &= g^* \left\{ \sqrt{1 - n^2} \frac{d}{d\omega} (k \sqrt{1 - n^2}) + n \frac{d}{d\omega} (kn) \right\} \\ &= g^* \frac{dk}{d\omega} = \frac{g^*}{g_1} \end{aligned}$$

hat.

Der Schnittpunkt der Gruppe (37) mit der Grenzfläche  $z = 0$  läuft mit der Geschwindigkeit  $\frac{g^*}{\sin \alpha^*}$ , das ist nach (36), (35) die Gruppengeschwindigkeit  $g_2$  der Kugelwelle im Medium 2. Die Flankenwelle ist daher nach wie vor als seitliche Abstrahlung des streifend gebrochenen Impulses aufzufassen (der aber bei Dispersion seine Schärfe nicht beibehält). Wenn  $g_2 < g_1$ , kommt die Flankenwelle innerhalb der reflektierten Kugelwelle  $\Pi_1^*$  zu liegen. Dieser Fall tritt z. B. ein, wenn das Medium 2 ein freies Elektronengas ist:  $n^2 = 1 - \frac{\text{const}}{\omega^2}$ . Dann wird  $k \sqrt{1 - n^2}$  unabhängig von  $\omega$  und die Gruppenfront stellt sich nach der zweiten Gl. (36) senkrecht zur Grenzfläche. Eine solche Front ist in Abb. 5 durch Strichelung (PN) eingetragen.

#### § 8. Schlußbemerkung

Die Vermutung liegt nahe, daß nicht nur eine Kugelwelle, sondern bereits ein Strahlenbündel von begrenzter Öffnung zu Flankenwellen Anlaß geben kann, wenn es etwa unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion einfällt. Die Arbeiten Picht's<sup>9)</sup> über die Reflexion solcher Bündel haben ein anderes Ziel und sagen darüber nichts aus. Burkard<sup>4)</sup> hat die Vermutung mathematisch zu beweisen versucht, seine Beweisführung ist jedoch unzureichend. Mathematisch sind solche ausgeblendete Strahlenkegel übrigens schwieriger zu behandeln als die Kugelwelle, obwohl sie sich bekanntlich ebenfalls durch ein Fourierintegral von der Form (1) darstellen lassen, jedoch mit endlichen Integrationsgrenzen. Dadurch geht man aber gerade des Vorteils verlustig, den Integrationsweg frei in die komplexe Ebene verlegen zu können.

#### Zusammenfassung

Es wird die Reflexion und Brechung von Kugelwellen (Knallwellen oder elektromagnetische Signale) unter Berücksichtigung scharfer Wellenimpulse mit und ohne Dispersion untersucht, wobei

die Strahlenquelle in der Grenzfläche oder auch in größerem Abstand davon liegen darf. Außer der gewöhnlichen reflektierten und gebrochenen Kugelwelle werden weitere Wellen („Flankenwellen“) gefunden, die mit Beobachtungen von O. v. Schmidt in Einklang stehen.

---

#### Literatur

- 1) O. v. Schmidt, Phys. Ztschr. **39**. S. 863. 1938.
- 2) O. Burkard, Hochfrequ. u. Elektroak. **56**. S. 97. 1940.
- 3) G. Joos u. J. Teltow, Phys. Ztschr. **40**. S. 289. 1939.
- 4) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **23**. S. 665. 1909.
- 5) H. Weyl, Ann. d. Phys. **60**. S. 481. 1919.
- 6) O. v. Schmidt u. A. Kling, Phys. Ztschr. **41**. S. 407. 1940.
- 7) Frank-Mises, 2. Aufl. 1935, S. 918.
- 8) F. Noether, Funktionentheorie u. ihre Anwendung in der Technik, 1931.
- 9) J. Picht, Phys. Ztschr. **30**. S. 905. 1929; Ann. d. Phys. [5] **3**. S. 433. 1929.

Würzburg, Physikalisches Institut der Universität, April 1942.

(Eingegangen 17. April 1942)

---

**Studien zur thermischen Ausdehnung fester Stoffe  
in tiefer Temperatur. III  
(Ca, Nb, Th, V, Si, Ti, Zr)**

**Von Hanns-Dieter Erfling**

(Mit 2 Abbildungen)

1. In der folgenden Mitteilung wird über das Ergebnis von Ausdehnungsmessungen berichtet, die eine Erweiterung bereits früher angestellter Untersuchungen bilden<sup>1)</sup>. Dabei wurden die linearen Ausdehnungskoeffizienten ( $\text{AK.} = \beta$ ) der Elemente Ca, Nb, Th, V, Si, Ti und Zr bestimmt, deren Ausdehnung, zumal nach tiefen Temperaturen hin, bisher gar nicht oder nur ungenau bekannt ist. Die Messungen wurden in der in I beschriebenen Weise durchgeführt, zumeist waren es der sehr kleinen Proben wegen Absolutbestimmungen der AK. Soweit möglich, ist der Reinheitsgrad der Proben durch das Widerstandsverhältnis  $r_i = \frac{R_i}{R_{0^\circ\text{C}}}$  angegeben.

Die gefundenen Längenänderungen  $\Delta l$  und daraus die AK. sind jeweils in den folgenden Tabellen angegeben. Darüber hinaus ist für Ca, Nb, Th und V nach der von Grüneisen (1) aufgestellten Formel auch eine rechnerische Wiedergabe der Ergebnisse versucht; die hierbei erhaltenen Werte sind zum Vergleich zusammen mit den beobachteten in weiteren Spalten der Tabellen aufgeführt. In die zusammenfassende Schlußübersicht ist wie in II noch eine Berechnung der für die Theorie des festen Körpers bedeutsamen Zahl  $\gamma = \frac{\alpha \cdot V}{C_p \cdot \kappa}$  ( $\alpha$  = kub. AK.,  $V$  = Molvolumen,  $C_p$  = Molwärme,  $\kappa$  = Kom-

pressibilität) aufgenommen, deren Abhängigkeit von der Temperatur wegen des Fehlens der Angaben über die spezifische Wärme jedoch nur bei einigen der untersuchten Stoffe angegeben werden kann.

2. **Kalzium.** Über die thermische Ausdehnung von Ca gibt es bisher nur die Angabe von P. G. Cath. und O. L. v. Steenis (2), die zwischen 0 und  $300^\circ\text{C}$   $\beta = 22,0 \cdot 10^{-6}$  fanden. Es erschien somit eine Untersuchung des AK. nach tiefen Temperaturen hin notwendig. Ca ist in genügend reiner Form erhältlich, es wurde

1) Vgl. H. Adenstedt, Ann. d. Phys. [5] 26. S. 69. 1936; H.-D. Erfling, Ann. d. Phys. [5] 24. S. 136. 1939, im folgenden mit I und II zitiert.

„Ca rein“ von Merck benutzt, das in Stücke zerschnitten und auf der Drehbank zu kleinen Zylindern von 1 cm Länge und 1,5 mm Durchmesser verarbeitet wurde. In trockener  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre blieben die Stücke vollständig blank. Da Cath und v. Steenis finden, daß bei Ca die Ausdehnung weitgehend von der thermischen Vorbehandlung der Proben abhängig ist, wurden die Ca-Zylinder nach ihrer mechanischen Bearbeitung 1 Std. lang im Vakuum bei  $400^\circ\text{C}$  gehalten und daran anschließend untersucht. Die Messungen ergaben voll reproduzierbare Werte. So wurde z. B. zwischen  $-183$  und  $-216,37^\circ\text{C}$  bei Abkühlung und Erwärmung in 3 Ablesungen gemessen  $\bar{\beta}_1 = 13,80$ ,  $\bar{\beta}_2 = 13,80$ ,  $\bar{\beta}_3 = 13,85 \cdot 10^{-6}$  und zwischen  $0$  und  $20^\circ\text{C}$  in 2 Ablesungen  $\bar{\beta}_1 = 22,12$  und  $\bar{\beta}_2 = 22,14 \cdot 10^{-6}$ .

Tabelle 1

Ca (absolut und relativ zu Homosil)

Probenlänge: 10,1 mm;  $\Theta = 220$ ;  $Q_0 = 96,0$  kcal;  $k = 3,8$ 

$\Delta t$ in $^\circ\text{C}$	$\Delta l_{\text{beob.}}^*)$	$\Delta l_{\text{ber.}}$	ber.-beob. in $\%$	$\bar{\beta}_{\text{beob.}} \cdot 10^6$
+ 40/+ 20	-0,4504	-0,4497	-0,2	22,52
$\pm 20/\pm 0$	4424	4430	+0,1	22,12
$\pm 0/- 20$	4316	4367	+1,2	21,58
- 20/- 40	4264	4308	+1,0	21,32
- 40/- 60	4176	4249	+1,7	20,88
- 60/- 80	4078	4165	+2,1	20,39
- 80/-100	3986	4066	+2,0	19,93
-100/-120	3864	3949	+2,2	19,32
-120/-140	3739	3822	+2,2	18,70
-140/-160	3590	3661	+2,0	17,95
-160/-183	3855	3850	-0,1	16,76
-183/-195	1838	1830	-0,4	15,32
-195/-216,37	2694	2712	+0,7	12,61

<sup>\*)</sup>  $\Delta l$  bedeutet stets die in Millimetern gemessenen Längenänderungen einer 1 m langen Probe.

Der zur Berechnung verwendete  $\Theta$ -Wert von 220 paßt gut zu dem aus der spezifischen Wärme ermittelten  $\Theta = 230$ .

3. Niob. Die Bestimmung der AK. des Niobs wurde an einem von Herrn Dr. Justi überlassenen 0,9 mm dicken Draht aus 98%igem Niob von Dr. Franke ausgeführt. Justi gibt für diese Probe 15% Restwiderstand an. Das Resultat zweier Messungen zeigt die Tab. 2. Die beobachteten Werte im ganzen Temperaturbereich wiederzugeben, gelingt mit den gewählten Konstanten doch nur mäßig. Die einzige Angabe über die Ausdehnung von Niob ist bisher die von Hidnert und Krider (3), die zwischen  $0$  und  $100^\circ\text{C}$   $\bar{\beta} = 7,2 \cdot 10^{-6}$  fanden; dieser Wert schließt sich denen der nachstehenden Tab. 2 sehr gut an.





Tabelle 4

V (absolut)

Probenlänge: 7,1 mm;  $\Theta = 450$ ;  $Q_0 = 215,5$  kcal;  $k = 6,5$ 

$t$ in °C	$\Delta l_{\text{beob.}}$	$\Delta l_{\text{ber.}}$	ber.-beob. in %	$\bar{\beta}_{\text{beob.}} \cdot 10^4$
$\pm 0/-20$	-0,1552	-0,1683	-8,4	7,76
-20/-40	1544	1633	-5,7	7,72
-40/-60	1520	1564	-2,3	7,64 <sub>2</sub>
-60/-80	1504	1493	-0,7	7,52
-80/-100	1436	1427	-0,6	7,18
-100/-120	1338	1317	-1,6	6,69
-120/-140	1196	1189	-0,6	5,98
-140/-160	1031	1031	$\pm$	5,15 <sub>2</sub>
-160/-183	932	936	+0,4	4,05
-183/-195	360	362	+0,5	3,00
-195/-215,43	403	405	+0,5	1,97

Die Wiedergabe durch die Grüneisensche Formel gelingt mit den gewählten Konstanten in tieferen Temperaturen bis  $-60^\circ\text{C}$  befriedigend, in höherer Temperatur auffallend schlecht. Die beobachtete Ausdehnung bleibt gegen die berechnete zurück.

Eine Untersuchung an gerade zur Verfügung stehendem technischen Vanadium von Krupp (93,2% V, Hauptverunreinigung Fe, Al und Si), die zum Vergleich ausgeführt wurde, ergab größere Werte des AK, die in der Tab. 5 mit dem für reines V erhaltenen zusammengestellt sind:

Tabelle 5

V (rein)		V (technisch)	
Probenlänge: 7,1 mm		Probenlänge: 8,6 mm	
$\Delta t$ in °C	$\bar{\beta} \cdot 10^4$	$\Delta t$ in °C	$\bar{\beta} \cdot 10^4$
+ 40/+ 20	7,79	+ 40/+ 20	8,41
+ 20/ $\pm$ 0	7,77	+ 20/ $\pm$ 0	8,39
$\pm$ 0/-183	6,59	$\pm$ 0/-183	7,00
-183/-192,05	3,09	-183/-192,15	3,64

6. Silizium. Die bisherigen Messungen an Si — eine zusammenfassende Übersicht zeigt Abb. 1 — von Valentiner und Wallot (7) und Simon und Bergmann (8) in tiefer Temperatur an geschmolzenem bzw. gesintertem Material ausgeführt, haben gezeigt, daß hier ein anomales Verhalten auftritt, indem der AK bei ungefähr  $-155^\circ\text{C}$  negative Werte annimmt. Ob diese Erscheinung auch bei kristallisiertem Si auftritt, konnte bisher nicht ermittelt werden. Die einzige an solchem Material vorliegende Beobachtung ergab einen Wert für  $\bar{\beta}$  zwischen  $+18$  und  $950^\circ\text{C}$ ,

der von Becker (9) röntgenographisch an einem Si-Einkristall bestimmt wurde und in keiner Weise zu den von Schulze (10) ebenfalls in hoher Temperatur an geschmolzenem Si ermittelten

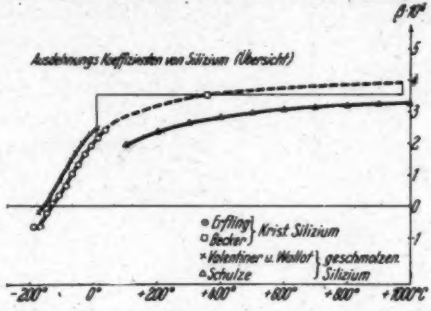


Abb. 1

AK. paßt. Man konnte daraus vermuten, daß kristallisiertes Si auch nach tiefen Temperaturen hin andere Werte des AK. als das geschmolzene Metall zeigt.

Die benutzten Si-Kriställchen, blättrige, sehr spröde, unregelmäßig geformte Stücke wurden aus dem handelsüblichen kristallisierten Si von Kahlbaum ausgesucht. Ihre Länge betrug nur 3,84 mm. In der Tab. 6 und der Abb. 2 sind die Ergebnisse, graphisch gemittelte Werte mehrerer Meßreihen, wiedergegeben. Wenn auch die

Tabelle 6  
Kristallisiertes Si (absolut)  
Probenlänge: 3,84 mm

$t$ in °C	$\bar{\beta} \cdot 10^6$	$t$ in °C	$\bar{\beta} \cdot 10^6$
+50/+20	2,4 <sub>3</sub>	- 80/-100	0,6 <sub>5</sub>
+20/± 0	2,1 <sub>5</sub>	-100/-120	0,3 <sub>1</sub>
± 0/-20	1,9 <sub>1</sub>	-120/-140	0,0 <sub>1</sub>
-20/-40	1,6 <sub>1</sub>	-140/-160	-0,2 <sub>1</sub>
-40/-60	1,3 <sub>3</sub>	-160/-183	-0,6 <sub>5</sub>
-60/-80	1,0 <sub>3</sub>	-183/-195,11	-0,6 <sub>1</sub>

Genauigkeit der Angaben nicht sehr groß sein kann (der mittlere Fehler von 4 verschiedenen Meßreihen hatte bei Zimmertemperatur die Größe von 4%), so zeigt sich doch, daß bei -130°C der AK. negativ wird und somit auch dem kristallisierten Si nach tiefer Temperatur anomale thermische Ausdehnung eigentümlich ist, wenn auch ein geringer Unterschied zu den Angaben von Valentiner und Wallot besteht; eine Extrapolation nach hoher Temperatur

führt dagegen mit größter Wahrscheinlichkeit auf den Wert von Becker. Auf den Versuch, die obigen Werte rechnerisch wiederzugeben, ist verzichtet.

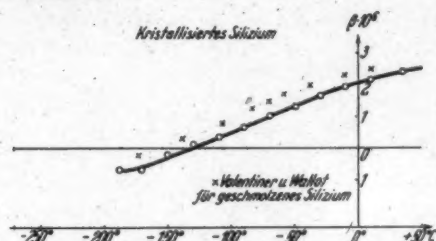


Abb. 2

7. *Titan*. Angaben über die thermische Ausdehnung des Ti finden sich bisher nur bei Kroll (4) und Fast (11). Beide untersuchten Stäbe aus gasförmig abgeschiedenem Material in höheren Temperaturen. Ersterer findet für  $\bar{\beta}_{300^\circ\text{C}}$  den Wert  $8,09 \cdot 10^{-6}$ , letzterer  $\bar{\beta}_{300^\circ\text{C}} = 8,2 \cdot 10^{-6}$ . Es ist nicht zu sagen, ob diese ein wenig verschiedenen Werte des AK. dem für polykristallines Ti entsprechen, da ja der Stab, weil Ti hexagonales Gitter hat, Vorzugsrichtungen aufweisen kann. Einkristalle sind wegen des Umwandlungspunktes bei  $882^\circ\text{C}$  schwer zu erhalten.

Für meine Untersuchungen stand mir ein von Dr. Kroll aus gesintertem Material hergestelltes gewalztes Blech zur Verfügung. Hieraus wurden zwei Streifen zueinander senkrecht geschnitten und dann in die drei zur Montierung benutzten Stücke zerteilt. Die Proben sind mit Ti I und Ti II bezeichnet. Ihren geringen Reinheitsgrad zeigt das Widerstandsverhältnis  $r_{-183,78^\circ} = 0,674$  an. An Ti I wurden die AK. in kleinen Intervallen bis zu tiefen Temperaturen hin bestimmt (Tab. 7), an Titan II geschah dies nur unvoll-

Tabelle 7  
Ti I (absolut und relativ zu Homosil)  
Probenlänge: 10,7 mm

$t$ in $^\circ\text{C}$	$\bar{\beta} \cdot 10^6$	$t$ in $^\circ\text{C}$	$\bar{\beta} \cdot 10^6$
+40/+20	8,24	-80/-100	6,84
+20/± 0	8,12	-100/-120	6,44
± 0/-20	7,95	-120/-140	5,96
-20/-40	7,71	-140/-160	5,32
-40/-60	7,48	-160/-183	4,49
-60/-80	7,19	-183/-195,2	3,97

ständiger. Der Vergleich zwischen Ti I und Ti II der Tab. 8 zeigt einen nur geringen Unterschied der AK. zwischen den beiden Proben. Das läßt die Annahme zu, daß an dem reichlich grob kristallisierten Material nahezu die mittlere lineare Ausdehnung bestimmt werden konnte. Dem Abfall dieser AK. entspricht ein  $\Theta$  von 430 bei Ti I, bei Ti II müßte der  $\Theta$ -Wert ein wenig niedriger sein. Es ist jedoch auf eine rechnerische Wiedergabe der Koeffizienten verzichtet. Mit in die Tab. 8 aufgenommen sind die an einer von Dr. Fast-Eindhoven erhaltenen Probe Ti III ermittelten AK. Es war ein Draht von 0,5 mm Durchmesser. Nach Burgers, Fast und Jacobs (12) soll die Basisebene vorzugsweise parallel der Drahtachse liegen.

Tabelle 8

Ti I Probenlänge: 10,7 mm		Ti II Probenlänge: 15,7 mm		Ti III Probenlänge: 10,5 mm	
$t$ in °C	$\beta \cdot 10^6$	$t$ in °C	$\beta \cdot 10^6$	$t$ in °C	$\beta \cdot 10^6$
+ 40/+ 20	8,24	+ 40,8/+ 20	8,45	+ 40/+ 20	9,27
+ 20/ $\pm$ 0	8,12	+ 20/ $\pm$ 0	8,38	+ 20/ $\pm$ 0	9,12
$\pm$ 0/-183	6,56	$\pm$ 0 /-183	6,71	$\pm$ 0/-183	7,54
-183/-195,2	3,97	-183 /-195,4	4,10	-183/-194,1	4,50

8. Zirkon. Die in II durchgeführte Bestimmung der AK. von aufgedampftem Zr (Zr I) konnte durch Messungen an zwei weiteren Proben ergänzt werden, die beide von Dr. Fast überlassen waren. Zr II war ein Draht vom Durchmesser 0,5 mm,  $r_{-183,7^\circ} = 0,229$ , der genau wie der Titandraht des vorigen Abschnitts die krist. Vorzugsrichtung Basis || Drahtachse hatte. Zr III,  $r_{-183,7^\circ} = 0,256$  war ein Zr-Stab von 1,4 mm Durchmesser, der aus einem dicken Zirkonstück ausgewalzt war. Der Umwandlungspunkt bei 865° C macht genau wie beim Titan die Herstellung von Einkristallen durch Abscheiden aus der Gasphase unmöglich; es sollte durch die jetzigen Messungen versucht werden, Hinweise über die Größe der mittleren AK. des polykristallinen Metalls zu erhalten. Die drei Proben zeigen stark verschiedene AK. Je größer der AK. bei 0° C, um so

Tabelle 9

Zr I Probenlänge: 7,7 mm		Zr II Probenlänge: 10,8 mm		Zr III Probenlänge: 11,0 mm	
$t$ in °C	$\beta \cdot 10^6$	$t$ in °C	$\beta \cdot 10^6$	$t$ in °C	$\beta \cdot 10^6$
+ 20/ $\pm$ 0	5,90	+ 20/ $\pm$ 0	5,01	+ 20/ $\pm$ 0	4,56
$\pm$ 0/-183	5,14	$\pm$ 0/-183	4,59	$\pm$ 0/-183	4,05
-183/-195	3,04	-183/-195,1	3,56	-183/-195,2	3,47

rascher sein Abfall mit sinkender Temperatur. Bei Zr III, das das zumeist gestörte Gitter hat, ist mit dem kleinsten  $\beta$  auch der geringste Abfall nach tieferer Temperatur hin verbunden. Röntgenographisch hat Shinoda (13) im Intervall von 0—100° C  $\beta_{\parallel} = 2,5 \cdot 10^{-6}$  und  $\beta_{\perp} = 14,3 \cdot 10^{-6}$  gefunden. Diese Werte und das mittlere  $\bar{\beta} = 10,4 \cdot 10^{-6}$  wären nur dann mit den meinigen verträglich, wenn meine Proben vom polykristallinen Zustand weit entfernt wären.

#### Zusammenfassende Übersicht

9. a) Die Ausdehnungskoeffizienten der regulären Elemente Ca, Nb, Th und V werden in kleinen Intervallen zwischen +40 und -215° C bestimmt. Ihr normaler Verlauf kann nach den Formeln der Theorie rechnerisch wiedergegeben werden, wenn man die folgenden  $\Theta$ -Werte benutzt: 220 für Ca, 280 für Nb, 200 für Th und 450 für V.

b) Kristallisiertes Si zeigt ein anomales Verhalten: Der AK. fällt von kleinen positiven Werten bei Zimmertemperatur stark ab, um bei -130° negative Werte anzunehmen. Der gleiche Verlauf war früher für geschmolzenes Si ermittelt.

c) An hexagonalem Ti und Zr in verschiedener Form werden die AK. beobachtet und miteinander verglichen. Für gewalztes T. ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit der mittlere lineare AK. des polykristallinen Materials, dessen Abfall ein  $\Theta$  von 400—430 entsprechen würde.

d) Für die obigen Elemente ist die Berechnung der wichtigen Zahl  $\bar{\gamma} = \frac{\alpha \cdot V}{C_p \cdot \kappa}$  durchgeführt und in der Tab. 10 zusammengestellt:

Tabelle 10

	+10°	-40°	-80°	-160°	-200°
Ca	1,14	1,10	1,10	1,12	1,16
Nb	1,59	—	—	—	—
Th	1,3	—	—	—	—
V	1,30	1,34	1,29	1,25	1,05
Si	1,2	0,9	0,6	-0,5	—
Ti	1,30	—	—	—	—

Nur in drei Fällen kann die Temperaturabhängigkeit angegeben werden, bei Si ist aber wegen des anomalen Verlaufs des AK. den Angaben kein besonderer Wert beizulegen. Für  $V/\kappa$  ist stets der Wert für Zimmertemperatur eingesetzt,  $\kappa$  ist den Arbeiten von Bridgman entnommen. Die Atomwärme des Ca ist von Clausius und Vaughen (14), des Nb und Th von Jaeger und



Veenstra (15), des V und Si von Anderson (16) angegeben. Es ist aber zur Berechnung des  $\gamma$ -Wertes für Th  $C_p = 6,3$  statt des unwahrscheinlich hohen an unreinem Material ermittelten  $C_p = 8,0$  benutzt, die schlechte Konstanz bei Vanadium dürfte auf die Verschiedenheit der benutzten Materialien zurückzuführen sein.

Die Arbeit wurde schon vor längerer Zeit im Physikalischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Der Verf. dankt Herrn Geheimrat Grüneisen für sein Interesse und die Gewährung der Institutsmittel, den Herren Dozent Dr. Justi, Dr. Kroll, Dr. Franke und Dr. Fast für die Beschaffung von Material für die benutzten Proben und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bewilligung eines Stipendiums während der experimentellen Untersuchungen.

#### Literaturverzeichnis

- 1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. [4] 39. S. 257. 1912.
- 2) P. G. Cath u. O. L. v. Steenis, Ztschr. f. techn. Phys. 17. S. 239. 1936.
- 3) P. Hidnert u. H. S. Krider, Bur. of Stand. Journ. of Res. 11. S. 279. 1933.
- 4) W. Kroll, Metallwirtschaft 18. S. 79. 1939.
- 5) P. Hidnert u. W. T. Sweeny, Zitat nach van Arkel: Reine Metalle.
- 6) J. W. Marden u. H. C. Renschler, Ind. Eng. Chem. 19. S. 97. 1927.
- 7) S. Valentiner u. J. Wallot, Ann. d. Phys. [4] 46. S. 858. 1915.
- 8) F. Simon u. Rose Bergmann, Ztschr. f. phys. Chem. B 8. S. 269. 1930.
- 9) K. Becker, Ztschr. f. Phys. 40. S. 39. 1926.
- 10) A. Schulze, Ztschr. f. techn. Phys. 11. S. 450. 1930.
- 11) J. D. Fast, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 241. S. 42. 1939.
- 12) W. G. Burgers, J. D. Fast u. F. M. Jacobs, Ztschr. f. Metallkde 29. S. 410. 1937.
- 13) G. Shinoda, Mem. Coll. Sci. Kyoto An. A 17. S. 27. 1934 (Zitat nach van Arkel: Reine Metalle).
- 14) K. Clusius u. J. V. Vaughen, Journ. Am. Chem. Soc. 52. S. 4686. 1930.
- 15) F. M. Jaeger u. J. A. Veenstra, Proc. Roy. Soc. Amst. 37. S. 61. 1934; 37. S. 327. 1934.
- 16) C. T. Anderson, Journ. Am. Chem. Soc. 58. S. 564. 1936; 52. S. 2301. 1930.

Marburg/Lahn, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 21. April 1942)

## **Absorption von C-Neutronen in seltenen Erden**

### **Von Wolfgang Rieszler**

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Köln)

(Mit 1 Abbildung)

Einige Elemente aus der Reihe der seltenen Erden haben gegenüber langsamen Neutronen besonders hohe Absorptionsquerschnitte. Die ersten Messungen hierüber stammen von Dunning und Mitarbeitern (1). Diese Messungen sind jedoch unzuverlässig, da die benutzten Präparate im allgemeinen nicht besonders rein waren. Schon kleinste Verunreinigungen durch die besonders stark absorbierenden Elemente, vor allem durch Gadolinium und Samarium, können die Versuchsergebnisse vollkommen verfälschen. Mit reinen Präparaten haben v. Hevesy und Levi (2) einige Absorptionsquerschnitte seltener Erden gemessen. Diese Messungen sind meist mit Hilfe eines Rhodiumindikators ausgeführt. Da dieser Indikator für Neutronen von 0,9 eV ein Empfindlichkeitsmaximum hat, sind die Ergebnisse nicht ohne weiteres auf thermische Neutronen übertragbar. An zwei Elementen, Gadolinium und Samarium, hat Fink (3) Messungen durchgeführt. Er macht jedoch keine Angaben über die benutzten Schichtdicken seiner Absorber, die, wie wir annehmen, bei stark absorbierenden Substanzen von entscheidendem Einfluß auf die Ergebnisse sind. Es lagen also bei Beginn unserer Messungen noch keine recht befriedigenden Untersuchungen über die Absorption thermischer Neutronen in seltenen Erden vor. Gleichzeitig mit unserer Arbeit wurde von Bomke und Reddemann (4) eine Untersuchung über das gleiche Thema mit guten Präparaten durchgeführt<sup>1)</sup>. Diese zeigt im allgemeinen gute Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen; nur bei einigen stark absorbierenden Substanzen zeigen sich Abweichungen, die erheblich außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Wir glauben, daß sie in erster Linie auf verschiedene Dicken der benutzten absorbierenden Schichten zurückzuführen sind.

Wir haben an sehr reinen Präparaten, welche uns die Auer-gesellschaft freundlicherweise für unsere Versuche zur Verfügung

1) Diese Arbeit wurde aus äußeren Gründen verspätet veröffentlicht. Die Meßergebnisse verdanke ich einer privaten Mitteilung der Verf.

gestellt hatte, die Wirkungsquerschnitte der seltenen Erden gegenüber thermischen Neutronen gemessen. Durch unsere Anordnung wird der totale Wirkungsquerschnitt gemessen, also die Summe aus Absorptionsquerschnitt und Streuquerschnitt. Da ja die Streuquerschnitte für alle Substanzen offenbar von der gleichen Größenordnung sind (5), fallen diese für die stärker absorbierenden Kerne nicht mehr ins Gewicht, bei diesen ist der von uns gemessene Wirkungsquerschnitt dem Absorptionsquerschnitt praktisch gleich.

Die Versuchsanlage ist in der Abbildung schematisch dargestellt. Die Neutronen werden durch Beschießen einer Schicht von schwerem

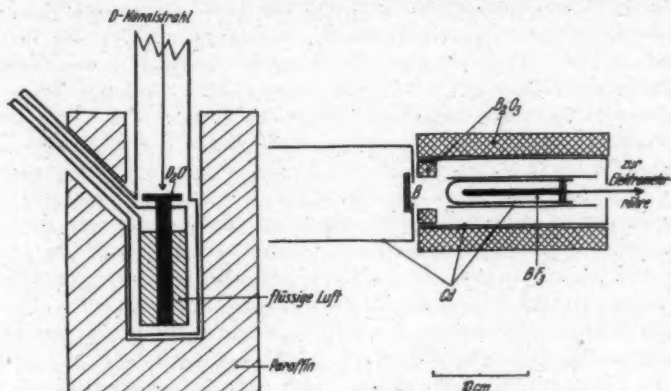


Abb. 1. Versuchsanordnung

Eis mit einem Deuteronenstrahl von etwa 200000 Volt und  $15 \mu\text{A}$  erzeugt. Um die beschossene Eisschicht konstant zu halten, wird sie mit flüssiger Luft gekühlt. Die durch den D-D-Prozeß erzeugten Neutronen werden durch eine 6 cm dicke Paraffinschicht thermisch gemacht. Ihr Nachweis geschieht mittels einer Ionisationskammer K, die mit Bortrifluorid von Atmosphärendruck gefüllt ist. Die Ionenstöße in der Ionisationskammer werden über einen Verstärker auf einen Kathodenstrahlröhrchenzillographen übertragen und auf einem Film registriert. Die Kammer ist bis auf eine Blendenöffnung von 2 cm Durchmesser mit Kadmiumblech umgeben und außerdem durch einen Boroxymantel vor schnelleren Neutronen geschützt, so daß die gezählten Neutronen im wesentlichen durch die Blende B in die Kammer gelangen. Vor diese Blende werden die zu untersuchenden Substanzen gebracht. Das vor die Blende gesetzte 10 cm weite Rohr aus Kadmium und der Abstand der Ionisationskammer von

der Blendenöffnung bewirken, daß die registrierten Neutronen das untersuchte Präparat nahezu senkrecht durchlaufen. Der äußerste noch oben zur Messung gelangende Einfallswinkel ist  $18^\circ$ . Eine Korrektur für schiefen Durchgang zu machen erschien daher überflüssig.

Die Präparate wurden zur Untersuchung in flache Aluminiumdosen mit 25–30 mm Innendurchmesser gefüllt. Die Dosen waren mit einem dünnen Deckel aus Quarz oder Aluminium verschlossen. Bei der Messung der ungeschwächten Neutronenintensität wurde jedesmal eine leere Dose vor die Blende gebracht, so daß die Absorption der Dose nicht eigens berücksichtigt werden mußte. Im allgemeinen wurden die Substanzen fein pulverisiert und möglichst gleichmäßig verteilt in die Dosen eingefüllt, bei besonders dünnen Schichten wurden sie durch ein feines Sieb eingestreut. Bei den dünnsten Schichten, die für die hochabsorbierenden Stoffe zur Verwendung kommen mußten, schien diese Methode nicht mehr einwandfrei, denn Unregelmäßigkeiten in der Schichtdicke ergeben eine zu schwache Absorption. In diesen Fällen wurde möglichst kristallwasserarmes Salz der betreffenden Elemente in schwerem Wasser gelöst und die Lösung in kleine Quarzküvetten gefüllt. Die Absorption der Küvette und des schweren Wassers wurde berücksichtigt, indem als Wirkungsquerschnitt für Si und D je  $7 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ , für O  $4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  angenommen wurde. Die gesamte Absorption einer leeren Küvette ergab sich zu 4%. Alle Substanzen, die in Lösung zur Messung gelangten, wurden auch als Oxyde untersucht. Die kleinen sich ergebenden Unterschiede könnten darauf zurückzuführen sein, daß das Absorptionsvermögen für das freie Ion etwas verschieden ist von dem des im Oxyd gebundenen Atoms. Wir glauben jedoch eher, daß die verschiedenen zur Untersuchung gelangenden Absorberdicken die Ursache für die Abweichungen sind. Wir werden auf diesen Punkt noch zurückkommen.

Ohne Absorptionsschicht ergab unsere Anordnung eine Neutronenintensität von 200–300 Ausschlägen in der Minute. Wurde die Blende durch ein Kadmiumblech verschlossen, so ging diese Zahl auf 23%, ihres Wertes zurück. Diese als Nulleffekt zu wertende Restintensität ist im wesentlichen auf solche Neutronen zurückzuführen, welche mit höheren als thermischen Geschwindigkeiten durch den Schutzmantel in die Kammer gelangten. Um Fehler, welche durch Intensitätsschwankungen der Neutronenquelle auftreten könnten, auszuschließen, wurde immer  $\frac{1}{2}$  Min. lang die durch ein Präparat geschwächte und  $\frac{1}{2}$  Min. lang die ungeschwächte Intensität gemessen. Außerdem wurde in kurzen Zeitabständen der

Nulleffekt gemessen, also die Zahl der Ausschläge bei vorgeschobenem Kadmiumverschluß. Im allgemeinen zeigte sich, daß die Intensität der Neutronenquelle über einen Meßzeitraum von mindestens  $\frac{1}{2}$  Std. konstant zu halten war.

Will man unsere Ergebnisse mit denen anderer Autoren vergleichen, so darf man natürlich nur solche Werte heranziehen, welche auch aus der Absorption von C-Neutronen gewonnen sind, also von solchen Neutronen, die durch eine um die Neutronenquelle gelagerte wasserstoffhaltige Schicht zu erheblichem Teil thermisch gemacht wurden, von Kadmium stark absorbiert werden und durch eine Bor- oder Lithiumkammer nachzuweisen sind. Nicht ohne weiteres vergleichbar sind die Ergebnisse von Hevesy (2), der ohne Kadmiumabsorber mit einem Rhodiumindikator gearbeitet hat. Aber auch, wenn die Messungen mit C-Neutronen ausgeführt wurden, können sich noch verschiedene Absorptionsquerschnitte ergeben, wenn man diese, wie es üblich ist, unter Annahme einer Exponentialfunktion für die Abhängigkeit der Absorption von der Schichtdicke errechnet. Die Absorptionsgebiete der untersuchten Substanzen umfassen jedoch offenbar nicht immer gleichmäßig den ganzen Bereich der C-Neutronen, so daß man als Absorptionskurve eine Überlagerung mehrerer Exponentialfunktionen erhält. Aus Messungen in stärker absorbierenden Schichten werden im allgemeinen zu kleine Absorptionsquerschnitte errechnet. In vorliegender Arbeit haben wir zunächst die Absorption für alle Präparate nur bei einer Schichtdicke untersucht. Für die stärker absorbierenden Stoffe Samarium, Europium, Gadolinium und Dysprosium soll in einer weiteren Untersuchung durch Messung an verschiedenen Schichtdicken der genaue Verlauf der Absorptionskurven ermittelt werden.

Im allgemeinen haben wir die seltenen Erden in Form von Oxyd untersucht. Als Wirkungsquerschnitt für Sauerstoff wurde dabei  $4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  angenommen. Die Oxyde wurden vor und nach der Untersuchung ausgeglüht. Der Gewichtsverlust beim zweiten Ausglühen war offenbar durch Wasser und Kohlendioxyd verursacht, das die Substanzen beim ersten Ausglühen noch nicht abgegeben oder beim Einfüllen in die Dosen wieder aufgenommen hatten. Da  $\text{CO}_2$  keinen großen Wirkungsquerschnitt gegenüber langsamen Neutronen hat, haben wir nur den Wassergehalt als Korrektur berücksichtigt und angenommen, daß  $\frac{2}{3}$  der beim Glühen abgegebenen Gewichtsmenge Wasser war. Für ein Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  haben wir als gesamten Wirkungsquerschnitt  $79 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  angenommen. Diesen Wert hatten wir an destilliertem Wasser gemessen; er stimmt mit den sonst in der Literatur angegebenen Werten überein.

V  
4  
1

1  
9  
4  
2

XUM



Im einzelnen sind unsere Ergebnisse folgende:

**Lanthan.** Untersucht wurde  $\text{La}_2\text{O}_3$  von der Auergesellschaft, nach deren Angaben gereinigt über Ammoniumdoppelnitratkristallisation, Oxyd über Oxalat hergestellt. Eine genaue Analyse war nicht gegeben. Es ergab sich  $\sigma = (26 \pm 6) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Ein anderes Präparat wurde von uns aus handelsüblichem Lanthannitrat von Schering hergestellt durch Ausglühen über dem Gebläse. Nach Angaben der Lieferfirma war die Substanz sehr rein und insbesondere frei von Erden. Es ergab sich  $\sigma = (32 \pm 7) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ , was innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Wert für das andre Präparat übereinstimmt.

**Zerium.** Untersucht wurde  $\text{CeO}_2$  von der Auergesellschaft. Der Absorptionsquerschnitt war sehr klein, wir fanden  $\sigma = (3 \pm 4) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Daneben wurde technisches Zermetal untersucht, welches nach Angabe der Firma Schering ein Mischmetall aus allen möglichen seltenen Erden darstellt und auch sonst, insbesondere mit Eisen, verunreinigt war.  $3,88 \text{ g/cm}^3$  von dieser Substanz ließen noch 17,6% der Neutronenintensität durch, dies ergibt rechnerisch als effektiven Absorptionsquerschnitt  $\sigma = (106 \pm 8) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ .

**Praseodym.** Das gemessene  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  wurde von uns aus handelsüblichem Nitrat von Schering hergestellt. Es enthält nach Angaben der Lieferfirma etwa 5% Lanthan und seltene Erden. Aus dem kleinen von uns gemessenen Absorptionsquerschnitt folgt jedoch, daß die stärker absorbierenden Erden nur in ganz geringer Menge darin enthalten waren. Wir fanden  $\sigma = (3,5 \pm 8) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ .

**Neodym.** Sehr reines hellblaues Oxyd von der Auergesellschaft ergab  $\sigma = (65 \pm 14) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Eine Analyse war nicht angegeben. Aus handelsüblichem Nitrat hergestelltes Oxyd, das nach Angabe der Firma Schering etwa 5% Lanthan und geringe Mengen Praseodym enthielt, ergab  $\sigma = (214 \pm 18) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Es ist bemerkenswert, daß dieser am unreinen Präparat gemessene Wert mit dem von Dunning u. a. angegebenen (1) übereinstimmt.

**Samarium.** Samariumoxyd wurde aus handelsüblichem Nitrat der Firma Schering hergestellt. Die Substanz war nach Angabe der Firma frei von Praseodym und Neodym. Es ergab sich bei einer Absorption von 69% der auffallenden Neutronenintensität  $\sigma = (5960 \pm 380) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Von der Auergesellschaft wurde uns besonders reines Samarium-Magnesium-Doppelnitrat  $[\text{Sm}_2\text{Mg}(\text{NO}_3)_8 + 24\text{H}_2\text{O}]$  zur Verfügung gestellt. Als Verunreinigung war angegeben 0,02%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  und 0,03%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Wir entzogen diesem Salz im Trockenschrank bei  $130^\circ$  einen erheblichen Teil seines Kristallwassers, dem Gewichtsverlust nach enthielt es nach dem



Trocknen noch  $4\frac{1}{2}$  Moleküle  $H_2O$ . Das wasserarme Salz lösten wir in schwerem Wasser auf und füllten die Lösung in eine Quarzküvette mit 1 mm Schichtdicke. Mit diesem Präparat fanden wir für Sm  $\sigma = (8620 \pm 950) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ , wobei wir für die zusätzlichen Bestandteile folgende Werte in  $\text{cm}^2$  für  $\sigma \cdot 10^{24}$  angenommen hatten: Mg und O je 4, D 7 und N 11.

**Europium.** Untersucht wurde zunächst sehr, reines Oxyd von der Auergesellschaft. Die angegebenen Verunreinigungen waren 0,03—0,04% Gadolinium und 0,02—0,03% Samarium. Es ergab sich  $\sigma = (3810 \pm 330) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Eine zweite Messung machten wir mit einer Lösung von Europiumnitrat in schwerem Wasser. Das Nitrat wurde durch Auflösen des oben erwähnten Oxyds in Salpetersäure und mehrmaliges Eindampfen mit Wasser hergestellt. Schließlich wurde ihm bei  $140^\circ$  im Trockenschrank der größte Teil seines Kristallwassers entzogen. Die Schichtdicke der Lösung in der Quarzküvette war 1 mm. Wir erhielten damit  $\sigma = (4120 \pm 610) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Diese Werte sind beide erheblich größer, als die sonst für Europium angegebenen Absorptionsquerschnitte: (1)  $< 1000$ ; (2)  $\sim 2000$  und (4) 2700. Dies dürfte wohl in erster Linie darauf zurückzuführen sein, daß die anderen Autoren mit wesentlich dickeren Schichten gearbeitet haben, und daß die Absorption des Europiums für C-Neutronen nicht durch eine einfache Exponentialfunktion darstellbar ist.

**Gadolinium.** Das uns von der Auergesellschaft zur Verfügung gestellte Gadoliniumoxyd enthält nach deren Angabe 0,2%  $Tb_2O_3$ . Da eine einfache Oxydschicht, welche etwa die Hälfte der Neutronenintensität absorbiert, nicht mehr mit Sicherheit so homogen gemacht werden kann, wie es für die Messung erforderlich ist, schlugen wir folgenden Weg ein. 17 mg  $Gd_2O_3$  wurden in  $HNO_3$  gelöst, der Lösung wurde eine Lösung von Praseodymnitrat beigelegt. Das durch Eindampfen auskristallisierte Mischsalz wurde durch Glühen in Oxyd übergeführt und fein verrieben. Aus der erhaltenen Menge von etwa 1 g konnte eine hinreichend homogene Schicht gebildet werden. Die durch das Praseodymoxyd bedingte Korrektur ist etwa 7%. Es ergab sich als Absorptionsquerschnitt für Gd  $\sigma = (35700 \pm 3000) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Als zweites Präparat wurde eine Lösung von  $Gd(NO_3)_3$  in  $D_2O$  untersucht, die in gleicher Weise hergestellt war wie die oben angegebene Europiumnitratlösung. Die Schichtdicke der Lösung in der Quarzküvette war 0,5 mm. Hier ergab sich als Absorptionsquerschnitt  $\sigma = (29200 \pm 1700) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Diese Werte sind etwas höher, als im allgemeinen in der Literatur angegeben wird — (3) 22000, (4) 22550, jedoch (1) 30000 — und

V  
4  
1

1  
9  
4  
2

stimmen auch untereinander nicht ganz überein. Der Grund für die Abweichungen dürfte wieder darin zu suchen sein, daß der Absorptionsverlauf auch für Gadolinium nicht durch eine einfache Exponentialfunktion zu beschreiben ist.

*Terbium* stand uns leider nicht zur Verfügung.

*Dysprosium*. Untersucht wurde Oxyd, hergestellt aus Bromat von der Auergesellschaft, welches nach Angabe der Firma 0,7% nicht näher bezeichnete Verunreinigung enthielt. Wir fanden  $\sigma = (863 \pm 52) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ .

*Holmium* wurde als Oxyd von der Auergesellschaft untersucht. Es enthielt 1,5% Dysprosium. Nach Abzug des Dysprosiumanteils ergab sich  $\sigma = (47 \pm 24) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ .

*Erbium*. Das untersuchte Oxyd wurde aus Bromat von der Auergesellschaft hergestellt. Als Verunreinigung war angegeben 0,5% Y. Wir fanden  $\sigma = (233 \pm 43) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ .

*Thulium*. Das Oxyd enthielt nach Angabe der Auergesellschaft 3%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  und 4%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Als Wirkungsquerschnitt ergab sich  $\sigma = (69 \pm 25) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ .

*Ytterbium*. Nach Angabe der Auergesellschaft enthielt das gemessene Oxyd 1%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Es ergab sich als Wirkungsquerschnitt  $\sigma = (46 \pm 27) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ .

*Kassiopeium*. Das untersuchte Oxyd enthielt nach Angabe der Auergesellschaft 9%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  und 1%  $\text{Th}_2\text{O}_3$ . Es ergab sich  $\sigma = (99 \pm 26) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ .

Wasser, das als Beimengung berücksichtigt werden muß, ergab pro Molekül einen Wirkungsquerschnitt von  $(79 \pm 6) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Rechnet man für Sauerstoff den Wirkungsquerschnitt zu  $4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ , so ergibt sich für H:  $\sigma = (37,5 \pm 3,0) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ , in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Werten.

Die Meßergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In der ersten Spalte steht das in Frage stehende Element  $E$ , in der zweiten Spalte ist die Verbindung  $V$  angegeben, in der das Element zur Untersuchung gelangte. Die folgende Spalte gibt das Gewicht des untersuchten Elements, welches in einem Quadrat-zentimeter der absorbierenden Schicht enthalten war. In der vierten Spalte steht das Verhältnis  $I/I_0$  der Intensitäten mit und ohne Absorber nach Abzug des Nulleffekts, das heißt derjenigen Zahl von Ausschlägen, welche registriert wurden, wenn die Blende  $B$  durch ein Kadmiumblech verschlossen war. Der angegebene Fehler ist der wahrscheinliche statistische Fehler, wie er unter Berücksichtigung des Nulleffekts berechnet wurde. In der vierten Spalte

Tabelle

E	$\Gamma$	$g/cm^2$	$I/I_0$	$\Sigma$	$\Delta\Sigma$	$\Sigma_{\text{kor.}}$	$\sigma \cdot 10^{24}$
La	$La_2O_3$ (Sch.)	1,010	$0,847 \pm 0,025$	$0,167 \pm 0,030$	0,026	0,141	$32 \pm 7$
	$La_2O_3$ (A.)	1,268	$0,804 \pm 0,022$	$0,217 \pm 0,028$	0,075	0,142	$26 \pm 6$
Ce	$CeO_2$	1,469	$0,926 \pm 0,024$	$0,077 \pm 0,026$	0,057	0,020	$3 \pm 4$
Pr	$Pr_2O_3$	1,194	$0,952 \pm 0,041$	$0,049 \pm 0,043$	0,031	0,018	$3,5 \pm 8$
Nd	$Nd_2O_3$	0,492	$0,865 \pm 0,025$	$0,145 \pm 0,029$	0,012	0,133	$65 \pm 14$
Sm	$Sm_2Mg_5(NO_3)_{10}$						
	in $D_2O$	0,0105	$0,673 \pm 0,025$	$0,395 \pm 0,040$	0,115	0,290	$6620 \pm 950$
	$Sm_2O_3$	0,0485	$0,312 \pm 0,023$	$1,163 \pm 0,074$	0,001	1,162	$5960 \pm 380$
Eu	$Eu(NO_3)_3$						
	in $D_2O$	0,0137	$0,712 \pm 0,024$	$0,340 \pm 0,034$	0,110	0,230	$4120 \pm 610$
	$Eu_2O_3$	0,0243	$0,690 \pm 0,022$	$0,371 \pm 0,032$	0,001	0,370	$3810 \pm 330$
Gd	$Gd(NO_3)_3$						
	in $D_2O$	0,0068	$0,475 \pm 0,019$	$0,743 \pm 0,039$	0,081	0,662	$29200 \pm 1700$
	$Gd_2O_3 + Pr_2O_3$	0,00286	$0,672 \pm 0,022$	$0,399 \pm 0,033$	0,006	0,393	$35700 \pm 3000$
Dy	$Dy_2O_3$	0,2018	$0,521 \pm 0,020$	$0,652 \pm 0,037$	0,040	0,612	$863 \pm 52$
Ho	$Ho_2O_3$	0,333	$0,874 \pm 0,026$	$0,135 \pm 0,030$	0,076	0,059	$47 \pm 24$
Er	$Er_2O_3$	0,192	$0,847 \pm 0,025$	$0,166 \pm 0,030$	0,004	0,162	$233 \pm 43$
Tu	$Tu_2O_3$	0,350	$0,898 \pm 0,027$	$0,107 \pm 0,031$	0,021	0,086	$69 \pm 25$
Yb	$Yb_2O_3$	0,347	$0,918 \pm 0,029$	$0,085 \pm 0,032$	0,030	0,055	$46 \pm 27$
Cp	$Cp_2O_3$	0,354	$0,872 \pm 0,026$	$0,138 \pm 0,030$	0,025	0,113	$99 \pm 26$
$H_2O$	(Molekül!)	0,206	$0,557 \pm 0,021$	$0,585 \pm 0,038$	0,046	0,539	$79 \pm 6$

ist der aus dem Intensitätsverhältnis berechnete gesamte Absorptions- + Streuquerschnitt aller Atome in  $1 \text{ cm}^2$  der absorbierenden Schicht,  $\Sigma$ , angegeben. Es gilt  $\Sigma = \ln \frac{I_0}{I}$ .  $\Delta\Sigma$  bezeichnet die Summe der Wirkungsquerschnitte aller in  $1 \text{ cm}^2$  enthaltenen Fremdatome, wie Sauerstoff oder Verunreinigungen.  $\Sigma_{\text{kor.}} = \Sigma - \Delta\Sigma$  ist daher der gesamte Absorptionsquerschnitt aller in  $1 \text{ cm}^2$  enthaltenen Atome des in Frage stehenden Elements in Quadratzentimeter gemessen. Diese Zahl, dividiert durch die Zahl der betreffenden Atome im Quadratzentimeter ergibt den atomaren Wirkungsquerschnitt  $\sigma$ , der in der letzten Spalte angegeben ist.

## Zusammenfassung

Die Wirkungsquerschnitte seltener Erden gegenüber langsamen Neutronen werden gemessen. Sehr kleine Absorptionsquerschnitte haben mit Sicherheit die Elemente Zr und Praseodym. Etwas größere Querschnitte ergeben sich für Lanthan, Neodym, Holmium, Thulium und Ytterbium, doch sind sie auch hier noch so klein, daß ihre Werte durch eine Gadoliniumverunreinigung von etwa 0,1% vorgetäuscht sein könnten. Erst für Kassiopium und Erbium werden die Wirkungsquerschnitte so groß, daß sie nicht mehr durch Beimengungen bedingt sein können. Die Größenordnung  $10^{-21} \text{ cm}^2$  erreicht der Wirkungsquerschnitt von Dysprosium. Noch erheblich

V  
4  
11  
9  
4  
2  
XUM

größer sind die Absorptionsquerschnitte für Europium, Samarium und vor allem für Gadolinium, für das an verhältnismäßig dünner Absorberschicht  $35700 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  gemessen wird.

Herrn Prof. Kirchner bin ich für sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Ebenso danke ich Herrn Dr. H. Neuert für seine Hilfe beim Ingangsetzen der Hochspannungsanlage und ganz besonders Herrn cand. phys. W. Stupp für seine unermüdliche Hilfe bei der Aufnahme der Meßreihen.

Der *Auerengesellschaft* danke ich für die sehr reinen und seltenen Präparate, welche sie in großzügiger Weise für unsere Versuche zur Verfügung stellte.

---

#### Schrifttum

- 1) J. R. Dunning, G. P. Pegram, G. A. Fink u. D. P. Mitchel, Phys. Rev. 48. S. 265. 1936.
- 2) G. v. Hevesy u. H. Levi, Mitt. Kgl. Dän. Akad. 14. S. 5. 1936/37.
- 3) G. A. Fink, Phys. Rev. 50. S. 738. 1936.
- 4) H. Bomke u. H. Reddemann†, Ztschr. f. Phys. 1942 (im Druck).
- 5) M. Goldhaber u. G. H. Briggs, Proc. Roy. Soc. London A 162. S. 127. 1937.

Köln, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 27. April 1942)